

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIV

№ 7

Москва
2020

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 XXXIV,
У78 № 7 (230). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 142 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2020», XXXIV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2020», 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.)

Быков А.В., Демиденко Г.Н.

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА СОСТАВ Pt-СОДЕРЖАЩЕГО СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА И ЕГО АКТИВНОСТЬ В ЖИДКОФАЗНОМ ГИДРИРОВАНИИ НАФТАЛИНА8

Прокопенко Ю.Р., Кузнецов В.В.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАГЕНТОВ БИСАЗОЗАМЕЩЕННЫХ ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ СТРОНЦИЯ(II) И БАРИЯ(II) СООСАЖДЕНИЕМ С ЦЕЛЬЮ ИХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ11

Котлова И.А., Колоколов Ф.А., Доценко В.В.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Eu^{3+} , Gd^{3+} И Tb^{3+} С ХИНОЛИН-4-КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ.....14

Зинин Д.С. Попова Т.В.

ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ ПРИ РАСТВОРЕНИИ В ВОДЕ СУЛЬФАТОВ И ОКСАЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ17

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

ПРИМЕНЕНИЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДОПАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ20

Бахвалова Е.С., Никошвили Л.Ж.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СУБСТРАТОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ В ПРИСУТСТВИИ Pd-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА23

Рахманова П.А., Соловьёв С.Н., Стародуб А.Н., Скорба В.Р., Новиков А.Н.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНА КАДМИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ26

Барботина Н.Н., Кожевникова С.В., Понамарева Т.Н.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИССОЦИАЦИИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ29

Павлова О.В., Калистратова А.В., Офицеров Е.Н.

К ПРОБЛЕМЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКВАЛЕНА В МАСЛЕ РАСТЕНИЙ РОДА *AMARANTHUS* И ПРОДУКТАХ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ.....32

Бровка Р.В., Григорьев М.Е.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ГИДРИРОВАНИЯ КСИЛОЗЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ Ru-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА35

Иванова Д.Д., Киенская К.И., Курьяков В.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ *n*-НОНАДЕКАНА (C₁₉H₄₀) В ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....38

Капустина О.О., Колоколов Ф.А.

СИНТЕЗ И ИЗОТЕРМЫ СЖАТИЯ МОНОГЕКСАДЕЦИЛОВОГО ЭФИРА ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ41

Зоткин А.П., Богатов Н.А.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВНЕШНЕГО НИЗКОЧАСТОТНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ХЕЛАТ «ЭДТА-ЦИНК»44

Котлова И.А., Доценко В.В.

СИНТЕЗ (3-ЦИАНО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИН-2(1H)-ИЛИДЕН)МАЛОНОНИТРИЛОВ.....47

Захаров Н.А., Орлов М.А., Алиев А.Д., Киселёв М.Р., Матвеев В.В.

СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТА В ПРИСУТСТВИИ КАРРАГИНАНА (К) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ CaO-Ca(H₂PO₄)₂-H₂O-K.....50

Чернышова А.В., Доценко В.В., Колоколов Ф.А.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ (III), ГАДОЛИНИЯ (III) И ТЕРБИЯ (III) С НЕКОТОРЫМИ *N*-ЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ53

Виноградова А.К., Офицеров Е.Н.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКОТИНА В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ ПРИ ПОМОЩИ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА56

Артемкина Ю.М., Акимова И.А., Дуров В.А., Щербаков В.В.

РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ ИОНАМИ И УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....58

Богатов Н.А., Савина А.С., Болдырев В.С.

СОНОХИМИЧЕСКОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ДИМЕРНОЙ ФОРМЫ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО61

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

НАНОРАЗМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА63

Долженко А.Ю., Селивантёв Ю.М., Колоколов Ф.А.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИН-2,9-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ.....66

Русских А.А., Доценко В.В., Колоколов Ф.А.

СИНТЕЗ НОВЫХ 2-ОКСОНИКОТИНОВЫХ КИСЛОТ69

Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Щербаков В.В.

**О ПРИРОДЕ МАКСИМУМА НА КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3-
МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС {(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ} ИМИДА В
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ71**

Павлов П.В., Белецкий Н.В., Дудкин И.Ю., Коверда М.Н., Урядов В.Г., Офицеров Е.Н.

**К ВЗАИМОСВЯЗИ АЦЕНТРИЧНОСТИ ПО ПИТЦЕРУ И СООТНОШЕНИЯ
МОМЕНТОВ ИНЕРЦИИ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ.....74**

Коряко Н.Е., Любимов А.В., Арсланов В.В., Колоколов Ф.А., Райтман О.А.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1',3'-ДИГИДРО-3',3'-ДИМЕТИЛ-6-НИТРО-1'-ОКТАДЕЦИЛ-[1-
БЕНЗОПИРАН-2,2'-ИНДОЛ]-8-МЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА С КАТИОНАМИ
МЕТАЛЛОВ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА.....77**

Харламова Д.В., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н.

**ПОВТОРНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ80**

Виноградова А.К., Павлов П.А., Дудкин И.Ю., Коверда М.Н., Офицеров Е.Н.

**К ОСОБЕННОСТЯМ РЕАКЦИИ МЕНШУТКИНА АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ И
НИКОТИНА КАК ОСНОВАНИЯ83**

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бурмицкий М.С., Олихова Ю.В., Ивашкина В.Н.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В
СОСТАВЕ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ И АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ
СМЕСЕЙ.....87**

Воробьева К.Н., Шерышев М.А.

ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЯ НА ПРИМЕРЕ КРЫШКИ.....90

Зеленская А.Д., Федякова Н.В., Павлов А.В.

**ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕЕ ЛАКОКРАСОЧНОЕ ПОКРЫТИЕ ПО
МЕТАЛЛУ93**

Ижа Д.Г., Полуниин С.В., Клабукова Л.Ф., Горошков М.В., Краснов А.П.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННОГО
ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА.....96**

Коленченко А.А., Биличенко Ю.В., Рыбьян А.А.

**СИНТЕЗ ХЛОРЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ99**

Мичуров Д.А., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИОТРОПНОГО ГЕЛЕОБАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СФОРМИРОВАННЫХ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С ХАОТРОПНЫМИ ДОБАВКАМИ102

Нгуен Конг Тинь, Чалая Н.М., Осипчик В.С.

РАЗРАБОТКА ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО КОМПОЗИТА, НАПОЛНЕННОГО БАЗАЛЬТОВЫМ ВОЛОКНОМ И СТЕКЛЯННЫМИ МИКРОСФЕРАМИ105

Рудакова Н.А., Костромина Н.В.

МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА108

Толич А.И., Шерышев М.А.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗДЕЛИЯ И ПРЕСС-ФОРМЫ.....111

Хлаинг Зо У., Яковлева К.А., Костромина Н.В.

СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20114

Чан Ван Кыонг, Чалая Н. М., Осипчик В. С.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИОЛЕФИНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА, НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛЫМИ СТЕКЛЯННЫМИ МИКРОСФЕРАМИ117

Шаталова Е.А., Калинина Н.К.

ХЛОРСУЛЬФИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН КАК ОСНОВА СМЕСЕЙ ДЛЯ РЕЗИН120

Шишкинская В.А., Кеймах М.Д., Кравченко Т.П., Аскадский А.А.

СВОЙСТВА ГРАДИЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....123

Биличенко Ю.В., Кириллов В.Е., Коленченко А.А.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТНЫХ СМОЛ126

Родникова И.С., Теплов А.А., Белоусов С.И., Новокшонова Л.А., Заболотнов А.С.

КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ (Al-Fe-Cu)129

Соломатин А.С., Панкрушина А.В, Царева Е.В, Мащенко В.И., Ермакова М.В.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ЛИНЗЫ И СВЕТОФИЛЬТРЫ.....132

Соломатин А.С., Панкрушина А.В, Царева Е.В, Мащенко В.И., Ермакова М.В.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПЕРЕНАСТРАИВАЕМЫЕ ДИФРАКЦИОННО-ФОКУСИРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ135

Соломатин А.С., Панкрушина А.В, Царева Е.В, Мащенко В.И., Ермакова М.В.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПЕРЕНАСТРАИВАЕМЫЕ СВЕТООРИЕНТИРУЕМЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.....138

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ
ХИМИЯ (ОРГАНИЧЕСКАЯ, ОБЩАЯ И
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ, АНАЛИТИЧЕСКАЯ,
ФИЗИЧЕСКАЯ, КОЛЛОИДНАЯ И ДР.)**

УДК: 544.47

Быков А.В., Демиденко Г.Н.

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА СОСТАВ Pt-СОДЕРЖАЩЕГО СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА И ЕГО АКТИВНОСТЬ В ЖИДКОФАЗНОМ ГИДРИРОВАНИИ НАФТАЛИНА

Быков Алексей Владимирович, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, e-mail: bykovav@yandex.ru

Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия.

Демиденко Галина Николаевна, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия.

В рамках работы методами рентгенофотозлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии исследовано влияние длительности газофазного восстановления платинасодержащего сверхсшитого полистирола, а также проведено исследование влияния длительности восстановления на активность и селективность системы Pt/MN100 в процессе жидкофазного гидрирования нафталина. В результате исследования была показана стабильность полимера в длительном процессе восстановления, а также выявлено существенное влияние длительности газофазного восстановления на скорость и селективность гидрирования нафталина.

Ключевые слова: гидрирование нафталина, платина, сверхсшитый полистирол, восстановление

EFFECT OF REDUCTION DURATION ON THE COMPOSITION OF Pt-CONTAINING HYPER-CROSSLINKED POLYSTYRENE AND ITS ACTIVITY IN LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF NAPHTHALENE

Bykov Alexey Vladimirovich, Demidenko Galina Nikolaevna

Tver State Technical University, Dep. Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver, Russia

In the framework of this investigation, the effect of duration of the gas-phase reduction of platinum-containing hyper-crosslinked polystyrene was studied by X-ray photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy. The effect of reduction time on the activity and selectivity of Pt/MN100 system was also studied in the process of liquid-phase hydrogenation of naphthalene. As a result, stability of the polymer during the long-term reduction process was found, as well as strong impact of duration of the gas-phase reduction on the activity and selectivity of naphthalene hydrogenation was revealed.

Keywords: hydrogenation of naphthalene, platinum, hyper-crosslinked polystyrene, reduction

Процессы гидрирования ненасыщенных органических соединений широко применяются в современном основном и тонком органическом синтезе, синтезах лекарственных веществ, в облагораживании топлив и масел, и, в своем большинстве, базируются на активных фазах на основе никеля, никель-молибдена, никель-вольфрама, палладия, платины и рутения. Носителями таких систем чаще всего выступают неорганические подложки на основе активированного угля, оксиды алюминия, кремния, титана, циркония, цеолиты, нанотрубки [1-5]. Однако в последние десятилетия широко развиваются исследования каталитических систем гидрирования на основе металлов, стабилизированных в полимерных матрицах, в том числе, в сверхсшитых полистиролах, позволяющих обеспечить в своем объеме стабилизацию металлосодержащих активных фаз в виде наночастиц [6, 7].

Данная работа посвящена изучению влияния продолжительности восстановления каталитической системы на основе платины, стабилизированной в сверхсшитом полистироле марки MN100, на состав соединений платины на поверхности сверхсшитого полистирола, стабильность полимера в ходе восстановления, а также влияния длительности

восстановления на активность и селективность каталитической системы Pt/MN100 в процессе жидкофазного гидрирования нафталина до тетралина.

Катализатор Pd/MN100 был синтезирован пропиткой по влагоемкости порошка полимера MN100 раствором гексахлороплатиновой кислоты в тетрагидрофуране. Высушен при 70 °С и хранился на воздухе. Теоретическое массовое содержание платины - 1%.

Восстановление проводилось в соответствии со следующей процедурой: Pt/MN100, завёрнутый в стеклоткань, помещался в трубчатую печь, 10 минут продувался током азота, после чего в печь подавался водород со скоростью 100 мл/мин, и она разогревалась до 300 °С. Продолжительность восстановления Pt/MN100 варьировалась от 3 до 24 часов. По завершении восстановления катализатор остужался в токе водорода, и отдувался азотом. Восстановленный катализатор хранился на воздухе.

Анализ катализатора методом рентгенофотозлектронной спектроскопии позволил определить, что платина на поверхности исходного катализатора содержится в виде PtO ($E_{св}$ 73.1 эВ). После восстановления в токе водорода компонентный состав соединений платины на поверхности катализатора меняется. Через три часа

восстановления платина обнаруживается в виде Pt(0) ($E_{св}$ 71.4 эВ), PtO ($E_{св}$ 73.1 эВ) и Pt(OH)₂ ($E_{св}$ 72.0 эВ) в мольном отношении платины в химических состояниях 1:1:1.6; через 12 часов восстановления - 1:1:1.4, и через 24 часа - 1:1:1.1. При этом содержание платины на поверхности изменяется незначительно (таблица 1). Однако хлор в виде хлорид-анионов (198.5 эВ) на поверхности Pt/MN100 полностью удаляется с поверхности катализатора только через 24 часа восстановления. Остаточные количества хлора 0.06 %ат соответствуют хлору в составе полимера (200.5 эВ).

Таблица 1. Элементный состав поверхности катализатора по данным РФЭС

Элемент	Содержание на поверхности, %ат			
	Продолжительность восстановления, ч			
	0	3	12	24
Pt 4f	1.63	1.44	1.41	1.36
Cl 2p	1.40	0.35	0.29	0.06
C 1s	83.58	91.78	92.28	92.87
O 1s	9.97	5.22	5.02	4.86
N 1s	3.43	1.20	1.00	0.85

Анализ фотоэлектронных полос O 1s и C 1s показал, что при восстановлении катализатора химическое состояние кислорода не изменяется (рисунок 1), однако в первые 3 часа с поверхности

Pt/MN100 происходит удаление значительной части кислорода, сопряженное с уменьшением содержания на поверхности углерода с энергиями связи C 1s 288 эВ и более, что может соответствовать группам >C=O и -O-C-O- и карбоксильной группе. Эти данные хорошо согласуются с данными инфракрасной спектроскопии диффузного отражения исходного и восстановленных катализаторов: уменьшение интенсивности поглощения широкой полосы 3650-3100 см⁻¹, 1012 см⁻¹, 567 см⁻¹ соответствует удалению из полимера воды, которая, очевидно, связана третичными аминогруппами полимера и спиртовых групп. Уменьшение интенсивности полосы 1678 см⁻¹ в сочетании с 3650-3100 см⁻¹ может быть сопряжено с разрушением карбонильных, карбоксильных и сложноэфирных групп [8, 9], а также разрушением напряженных структур в сверхсшитой сетке полимера [10]. Однако большинство этих изменений наблюдается только в первые три часа восстановления катализатора.

Анализ содержания элемента азота на поверхности исходного и восстановленных катализаторов показывает, что в первые часы восстановления происходит уменьшение содержания третичных аминогрупп полимера втрое, после чего уменьшение содержания аминогрупп на поверхности незначительно.

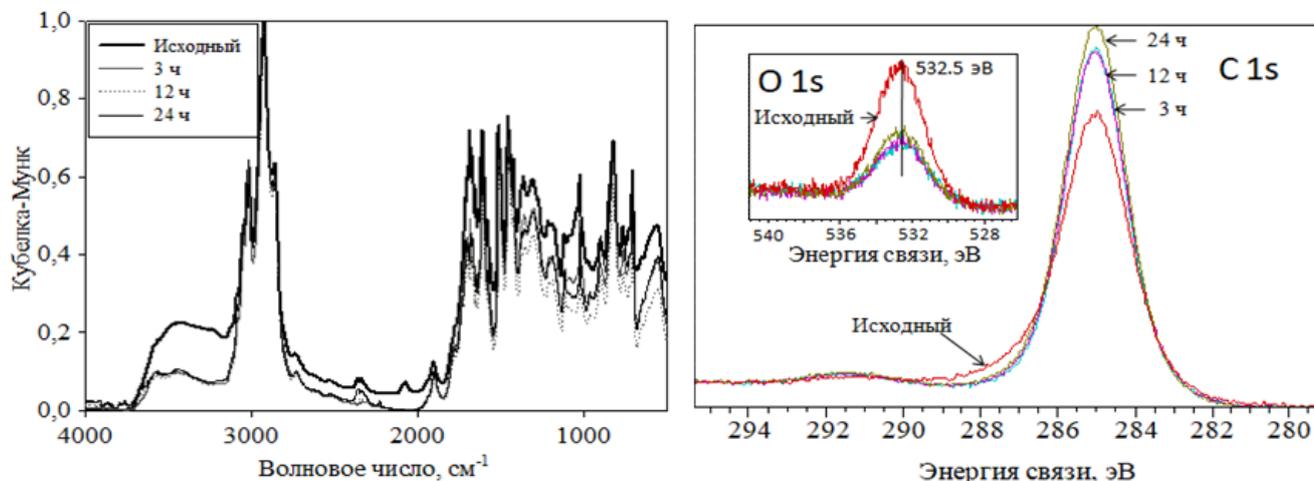


Рис. 1. ИК-спектр диффузного отражения (слева) и фотоэлектронные полосы C 1s и O 1s (справа) для исходного и восстановленных (3, 12, 24 часа) Pt/MN100

Таким образом, полученные каталитические системы отличаются друг от друга содержанием хлора в составе хлорид-анионов, кислородсодержащих функциональных групп и третичных аминогрупп.

Восстановленные каталитические системы были протестированы в реакции жидкофазного гидрирования нафталина. Тестирование было проведено в реакторе-автоклаве объемом 70 мл при следующих условиях: растворитель – гексан (40 мл), нафталин 0.28 моль/л, платина $1,26 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0,1000 г Pt/MN100), температура 250 °С, общее давление 6 МПа, скорость перемешивания реакционной массы 1200 об/мин. Состав катализата

анализировался с применением газового хроматомакс-спектрометра GCMS-QP2010S (Shimadzu, Япония).

Как следует из полученных данных (рисунок 2), увеличение длительности восстановления каталитической системы с трех до двенадцати часов значительно ускоряет процесс гидрирования, в то время как дальнейшее восстановление системы не приводит к росту наблюдаемой скорости процесса. Соответствующие времени восстановления каталитической системы приведенные скорости процесса: 14, 38 и 42 моль(нафталин)/(моль(Pt)*мин), соответственно.

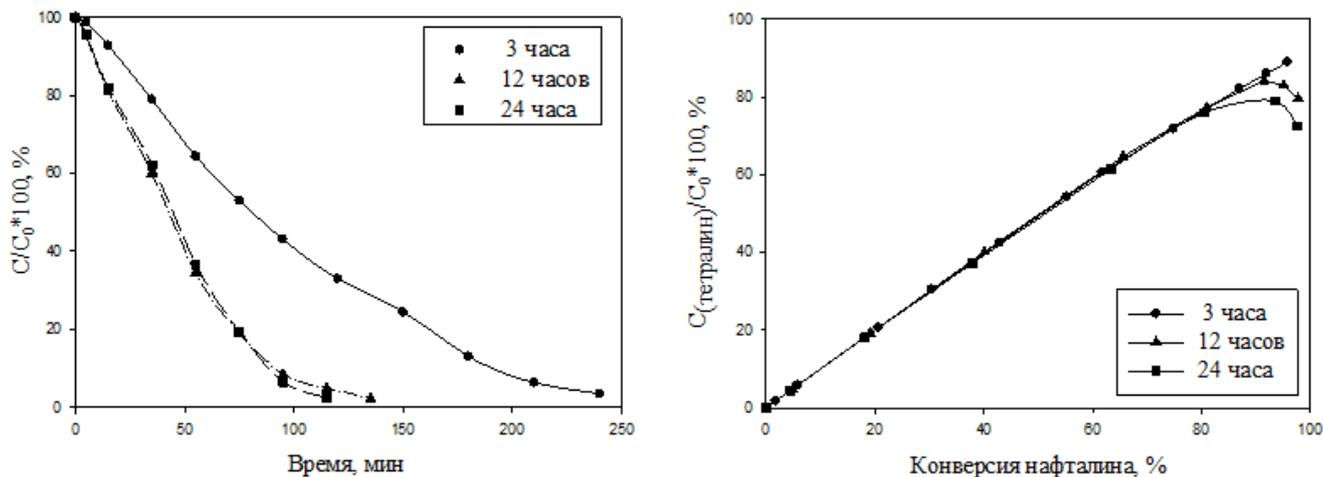


Рис. 2. Расходование нафталина от времени процесса (слева) и накопление тетралина от конверсии нафталина (справа). C_0 – начальная концентрация нафталина

Анализ зависимости селективности процесса гидрирования нафталина от длительности восстановления Pt/MN100 показал, что при 70% конверсии субстрата интегральные селективности по тетралину для систем, восстановленных в течение 3, 12 и 24 часов, равны 98.4, 96.5 и 95.6% соответственно. При достижении 95% конверсии субстрата интегральные селективности по тетралину равны 93.1, 87.1 и 81.7%, соответственно, что говорит об ускорении гидрирования тетралина на более активных катализаторах.

Таким образом, на основании результатов исследования влияния длительности восстановления каталитической системы Pt/MN100 на состав компонентов активной фазы поверхности и состав поверхности полимера, было показано, что наибольшие изменения состава поверхности происходят в первые три часа восстановления, а полученный таким образом катализатор обладает максимальной активностью в исследованном ряду каталитических систем. Однако увеличение длительности восстановления каталитической системы до двенадцати часов приводит к увеличению приведенной скорости процесса в 2.7 раза с незначительным уменьшением интегральной селективности по тетралину.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-08-00435).

Список литературы

- Garba M. D., Galadima A. Catalytic hydrogenation of hydrocarbons for gasoline production // J. Phys. Sci. – 2018. – Vol. 29. – Iss. 2. – P. 153–176.
- Erofeev V.I., Khomyakov I.S., Egorova L.A. (2014). Production of high-octane gasoline from straightrun gasoline on ZSM-5 modified zeolites // Theor. Found. Chem. Eng. – 2014. – Vol. 48. – Iss. 1. – P. 71–76.
- Stanislaus A., Cooper B.H. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review // Catalysis Reviews: Science and Engineering – 1994. – Vol. 36. – Iss. 1. – P. 75–123.
- Guo Z., Hu L., Yu H., Cao X., Gu H. Controlled hydrogenation of aromatic compounds by platinum nanowire catalysts // RSC Advances – 2012. – Vol. 2. – P. 3477–3480.
- Králík M., Turáková M., Mačák I., Wenchich Š. Catalytic Hydrogenation of Aromatic Compounds in the Liquid Phase // J. Chem. Chem. Eng. – 2012. – Vol. 6. – P. 1074–1082.
- Semagina N.V., Bykov A.V., Sulman E.M., Matveeva V.G., Sidorov S.N., Dubrovina L.V., Valetsky P.M., Kiselyova O.I., Khokhlov A.R., Stein B., Bronstein L.M. Selective dehydrolinalool hydrogenation with poly(ethylene oxide)-block-poly-2-vinylpyridine micelles filled with Pd nanoparticles // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004. – Vol. 208. – Iss. 1-2. – P. 273–284.
- Bronstein L.M., Goerigk G., Kostylev M., Pink M., Khotina I.A., Valetsky P.M., Matveeva V.G., Sulman E.M., Sulman M.G., Bykov A.V., Lakina N.V., Spontak R.J. Structure and Catalytic Properties of Pt-Modified Hyper-Cross-Linked Polystyrene Exhibiting Hierarchical Porosity // J. Phys. Chem. B – 2004. – Vol. 108. – P. 18234–18242.
- Определение строения органических соединений. Методы в химии. / Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Афгольтер. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. Методы в химии. - 438 с.
- Спектроскопическая идентификация органических соединений. Методы в химии. / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. Методы в химии. – 557 с.
- Tsurupa M.P., Blinnikova Z.K., Davidovich Yu.A., Lyubimov S.E., Naumkin A.V., Davankov V.A. On the nature of «functional groups» in non-functionalized hypercrosslinked polystyrenes // Reactive & Functional Polymers. - 2012. - T. 72. - С. 973–982.

УДК 543-4:543.054:543.427.4:543.064:543.33

Прокопенко Ю.Р., Кузнецов В.В.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАГЕНТОВ БИСАЗОЗАМЕЩЕННЫХ ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ СТРОНЦИЯ(II) И БАРИЯ(II) СООСАЖДЕНИЕМ С ЦЕЛЬЮ ИХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Прокопенко Юлия Романовна, студент 4 курса факультета естественных наук, e-mail: julia_654@mail.ru;
Кузнецов Владимир Витальевич, д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, e-mail: kuzn@muctr.ru
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В данной работе проведено сравнение эффективности реагентов бисазозамещенных хромотропической кислоты при концентрировании стронция(II) и бария(II) соосаждением и последующим анализом концентратов-излучателей методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Ключевые слова: аналитическое концентрирование, стронций, барий, органические реагенты нитхромазо, карбоксиарсеназо, арсеназо(III), хлорфосфоназо(III), рентгенофлуоресцентный анализ.

COMPARISON EFFICIENCY OF BISAZO SUBSTITUTED CHROMOTROPIC ACID REAGENTS AT STRONTIUM(II) AND BARIUM(II) PRE-CONCENTRATION FOR THEIR X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION

Prokopenko Yulia Romanovna, Kuznetsov Vladimir Vitalievich
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This paper is dedicated to the comparing efficiency of reagents of bisazo-substituted chromotropic acid by concentrating strontium(II) and barium(II) by coprecipitation and subsequent analysis of concentrates by X-Ray Fluorescence Spectroscopy.

Keywords: analytical concentration, strontium, barium, organic reagents nitchromazo, carboxyarsenazo, arsenazo(III), chlorophosphonazo(III), X-Ray Fluorescence method.

Общая характеристика метода

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — современный метод физико-химического анализа, используемый для получения данных о качественном и количественном составе исследуемой пробы. РФА относят к неразрушающим методам — образец не подвергается деструкции в ходе анализа, но целостность образца может быть нарушена при предварительной пробоподготовке.

В возможности данного метода входит анализ элементов от бериллия до урана в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 100%, находящихся в виде порошков, твердых и жидких материалов. С увеличением порядкового номера элемента возрастает чувствительность метода. Погрешность определения не превышает 10⁻²%. Широкий спектр анализируемых элементов, а также возможность исследования проб различного происхождения делают метод РФА важной частью многих сфер деятельности человека — экологии, металлургии, геологии, нефтяной и ювелирной промышленности, судебной экспертизе [1].

Все растворимые соединения Sr(II) и Ba(II) высокотоксичные и представляют серьезную опасность для здоровья человека — 0,2-0,5 г солей бария вызывают тяжелое отравление, смертельная доза составляет 0,9 г. Накопление ⁹⁰Sr в костях повышает риск развития злокачественных опухолей, поступление в организм большого количества радиоактивного изотопа стронция приводит к возникновению лучевой болезни [2]. ПДК стронция

в питьевой воде составляет 7 мг/л, бария — 0,1 мг/л [3].

Использование метода рентгенофлуоресцентного анализа предполагает анализ характеристического спектра, получаемого путем облучения исследуемого образца рентгеновским излучением. Интенсивность характеристического излучения атомов в данном случае пропорциональна количеству вещества в изучаемой пробе.

О качественном составе пробы можно судить по наличию в спектре характеристических линий, индивидуальных для каждого вида атомов. При идентификации легких элементов (порядковый номер меньше 70) используют линии К-серии. Для более тяжелых — L-линии (от 35 и выше) и M-линии (выше 71). В пределах одной серии будут доминировать определенные линии (K_{α} в сравнении с K_{β} будет иметь более высокую интенсивность), что обуславливает их выбор в качестве аналитических линий. Количественное содержание элементов в образце устанавливают путем математической обработки полученного спектра — производят сопоставление интенсивности спектральных линий с содержанием анализируемого элемента.

Процессы, происходящие при облучении атома, описываются при помощи специальных обозначений. Каждой оболочке атома присвоено буквенное обозначение: К, L, M и т.д. (К-оболочка расположена ближе всего к ядру). Для указания отдельных линий серии применяется буквенно-цифровое обозначение, например: $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$.

Характеристическое излучение – результат высокоэнергетических электронных переходов внутри атома, обусловленных наличием вакансии на нижележащих атомных оболочках. Излучению самой длинноволновой линии K_{α} соответствует переход электронов из L- в K-слой. Более «жесткая» линия – K_{β} – является результатом $M \rightarrow K$ перехода. Аналогичная ситуация возникает, когда вакантное место имеется на L-уровне: $M \rightarrow L$ переход характеризуется линией L_{α} , осуществление $N \rightarrow L$ перехода показывается линией L_{β} [1].

Для получения пригодных к анализу образцов использовалось аналитическое концентрирование, а именно сосаждение микроэлементов в виде хелатов с органическими коллекторами в присутствии индифферентных соосаждителей [4]. Метод удобен для использования в сочетании с РФА, так как позволяет получить концентраты-излучатели с однородной поверхностью вследствие равномерного распределения твердой фазы по поверхности фильтра. Выбор органического соосаждителя объясняется высокой эффективностью процедуры сосаждения – выделение микрокомпонента возможно даже при значительном избытке макрокомпонента в системе ($1 \text{ к } 10^{15}$) [5].

Приемы работы и обработки данных эксперимента

В ходе исследовательской работы была проведена серия опытов с использованием реагентов бисазозамещенных хромотроповой кислоты: нитхромазо ($X=\text{SO}_3\text{H}$, $Y=\text{NO}_2$), карбоксиарсеназо ($X_1=\text{COOH}$, $X_2=\text{AsO}_3\text{H}_2$, $Y=\text{H}$), арсеназо(III) ($X=\text{AsO}_3\text{H}_2$, $Y=\text{H}$) и хлорфосфеназо(III) ($X=\text{PO}(\text{OH})_2$, $Y=\text{Cl}$) (рис. 1) [6].

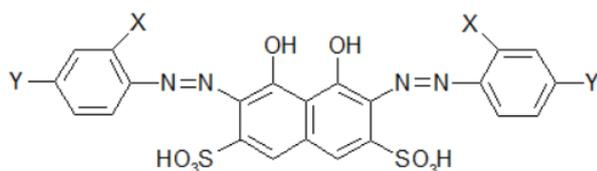


Рис. 1. Обобщенная формула реагентов бисазозамещенных хромотроповой кислоты [7].

Концентрирование стронция сосаждением с реагентом нитхромазо и последующим спектрофотометрическим определением впервые описано в работе [8]. Способ концентрирования стронция и бария сосаждением с реагентом нитхромазо с рентгенофлуоресцентным окончанием описан в работе [9]. В качестве органических соосаждителей использовали ионные ассоциаты бисазозамещенных хромотроповой кислоты с катионами красителей трифенилметанового и ксантенового рядов – бриллиантовый зеленый и родамин 6Ж соответственно [7].

Методика эксперимента

В данной работе условия эксперимента были максимально приближены к условиям анализа реальных объектов – вод мирового океана. В химический стакан, объемом 100 мл, поочередно при перемешивании вносили растворы солей $\text{Sr}(\text{II})$ и

$\text{Ba}(\text{II})$ (по 50 мкг), буферный раствор ($\text{pH}=5$; $\text{pH}=12$), реагент, катионный краситель и индифферентный соосаждитель-пленкообразователь поливинилбутираль в виде спиртового раствора. Стабилизация образующегося золя достигалась путем добавления 1%-го раствора желатина. Общий объем пробы – 50 мл. Образовавшийся золь выдерживали 15 минут и затем фильтровали через круглый бумажный фильтр, изготовленный из фильтровальной бумаги «синяя лента», предварительно кондиционированный как описано в патенте [4]. Полученные концентраты-излучатели анализировали с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра EDX3600 (Skysay, USA). Идентификация элементов производилась по линиям с соответствующими энергиями – Sr: $K_{\alpha}=14,165 \text{ кэВ}$, $K_{\beta}=15,836 \text{ кэВ}$; Ba: $L_{\alpha}=4,466 \text{ кэВ}$, $L_{\beta}=4,828 \text{ кэВ}$, $L_{\gamma}=5,531 \text{ кэВ}$, $L_{\delta}=3,954 \text{ кэВ}$.

На рис. 2 приведены спектры, полученные при анализе системы реагент–катион бриллиантового зеленого в кислой среде ($\text{pH}=5$).

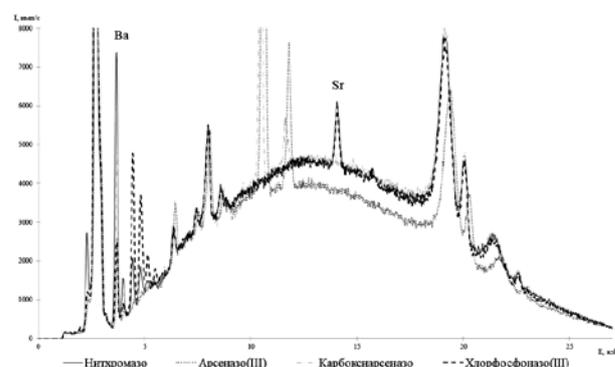


Рис. 2. Спектры системы $M(\text{II})$ (Sr, Ba; 50 мкг)–реагент (1%, 2 мл)–катион бриллиантового зеленого (1%, 4 мл); $\text{pH}=5$.

В случае системы реагент–катион бриллиантового зеленого лучшим сочетанием для определения ионов бария является комбинация соосаждителя с нитхромазо. Для иона стронция сопоставимые результаты в данных условиях получаются как при использовании реагента нитхромазо, так и хлорфосфеназо(III). Ионы металла в кислой среде образуют комплексное соединение, структура которого приведена на рис. 3 [7].

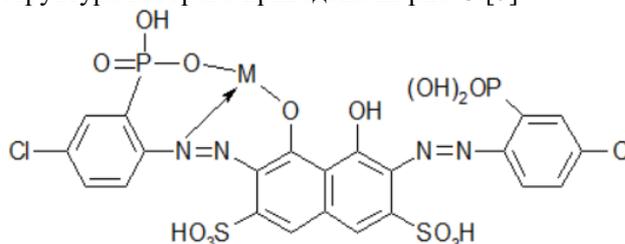


Рис. 3. Комплекс $M(\text{II})$ с реагентом, образующийся в кислой среде, $\text{pH}=5$. M: Sr, Ba.

На рисунке 4 приведены спектры, полученные при анализе системы реагент–катион родамина 6Ж в щелочной среде ($\text{pH}=12$).

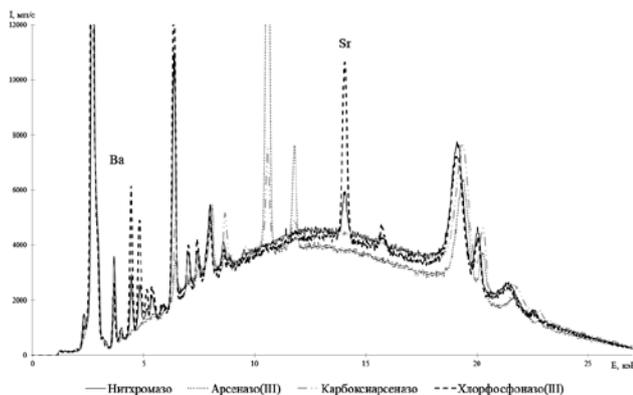


Рис. 4. Спектры системы М(II) (Sr, Ba; 50 мкг)–реагент (1%, 2 мл)–катион родамина 6Ж (1%, 6 мл); pH=12.

В случае системы реагент–катион родамина 6Ж лучшим сочетанием для определения ионов как стронция, так и бария является комбинация соосадителя с реагентом хлорфосфоназо(III).

Ионы металла в щелочной среде образуют хелат, формула которого приведена на рис. 5 [7].

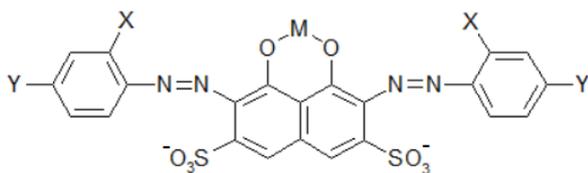


Рис. 5. Комплекс М(II) с реагентом, образующийся в щелочной среде, pH=12. М: Sr, Ba.

Все концентраты-излучатели имели однородную поверхность, пригодную для исследования рентгенофлуоресцентным методом. Равномерное распределение осадка по поверхности фильтра свидетельствует об образовании мелких частиц твердой фазы при концентрировании.

Данный метод предполагается использовать для концентрирования и последующего определения ионов стронция(II) и бария(II) в природных объектах, в том числе в морской воде.

Выводы

1. Практически подтверждена возможность соосаждения ионов Sr(II) и Ba(II) как хелатов с бисазозамещенными хромотроповой кислоты = нитхромазо, карбоксиарсеназо, арсеназо(III) и хлорфосфоназо(III), в виде их ассоциатов с катионами красителей бриллиантового зеленого и

родамина 6Ж в присутствии индифферентного соосадителя – поливинилбутираля.

2. С помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа исследовано влияние природы используемых реагентов и условий концентрирования микроэлементов на интенсивность пиков.

3. По результатам исследований сделан выбор лучших условий проведения соосаждения и создана соответствующая методика. Предел обнаружения (ИЮПАК) Sr(II) и Ba(II) составляет 0,02 мкг/мл.

Список литературы

1. Van Grieken R., Markowicz A.A. (Eds.) Handbook of X-Ray Spectrometry 2nd edition, Revised and Expanded - Marcel Dekker, 2002, 985 pages
2. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. М.: Недра, 1993-1997. В шести томах.
3. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения: СанПиН 2.1.4.1074-01 от 26 сентября 2001 г.
4. Пат. RU2623194C1, РФ: Кузнецов В.В., Шалимова Е.Г., Агудин П.С., Беспалов Е.Л., Способ рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов с концентрированием соосаждением. 22.06.2017, Бюл. N 18.- 9 с.
5. Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. Концентрирование следов элементов. - М.: «Наука», 1988 - 268 с.
6. Кузнецов В. И., Акимова Т. Г. Концентрирование актиноидов соосаждением с органическими соосадителями; ред. В. И. Кузнецов. - М.: Атомиздат, 1968. - 232 с.
7. Саввин С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М., Атомиздат, 1971, 352 с.
8. Кузнецов В.В. Нитхромазо как реагент на ионы стронция и бария в среде смешанных растворителей.-Дисс....канд. хим. наук: МХТИ им. Д.И.Менделеева. 1969. -178 с. С.134.
9. Прокопенко Ю.Р., Кузнецов В.В. Исследование возможности концентрирования стронция(II) и бария(II) соосаждением для их рентгенофлуоресцентного определения //Успехи в химии и химической технологии.- 2019.- Т. 33.- № 3 (213).- С. 59-61.

УДК 546.650 : 547.756 : 547.831.9

Котлова И.А., Колоколов Ф.А., Доценко В.В.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Eu^{3+} , Gd^{3+} И Tb^{3+} С ХИНОЛИН-4-КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Котлова Инесса Андреевна, студентка 3 курса бакалавриата факультета естественных наук; e-mail: kotlova@mail.ru, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9

Колоколов Федор Александрович, к.х.н., и.о. декана факультета естественных наук; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Доценко Виктор Викторович, д.х.н., профессор кафедры органической химии и технологий, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

На основе полученных по реакции Пфитцингера производных хинолин-4-карбоновой кислоты синтезированы комплексные соединения Eu^{3+} , Gd^{3+} и Tb^{3+} состава $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 5 - 10$. Состав и структура лигандов и полученных комплексных соединений подтверждены методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и комплексометрическим титрованием на содержание металла. Для комплекса европия с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислотой зарегистрирована эффективная люминесценция.

Ключевые слова: хинолин-4-карбоновые кислоты, реакция Пфитцингера, лантаниды, люминесцентные свойства, комплексобразование.

SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF Eu^{3+} , Gd^{3+} AND Tb^{3+} COMPLEXES WITH QUINOLINE-4-CARBOXYLIC ACIDS

Kotlova Inessa Andreevna, Kolokolov Fedor Aleksandrovich, Dotsenko Viktor Viktorovich*

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

*Kuban state university, Krasnodar, Russia

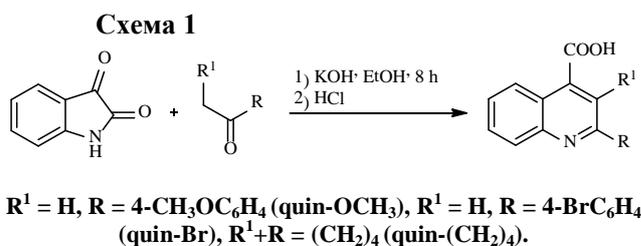
New complex compounds $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5-10$) have been synthesized on the basis of Eu^{3+} , Gd^{3+} , and Tb^{3+} salts and quinoline-4-carboxylic acid derivatives obtained via the Pfitzinger reaction. Composition and structure of the ligands and the resulting complex compounds have been confirmed by NMR and IR spectroscopy, thermogravimetry, and complexometric titration. Europium complex with 1,2,3,4-tetrahydroacridine-9-carboxylic acid has exhibited efficient luminescence.

Keywords: quinoline-4-carboxylic acid derivatives, Pfitzinger reaction, lanthanides, luminescent properties, complexation.

В связи с активным развитием технологий возрастает потребность в создании новых полифункциональных комплексных соединений, обладающих эффективной люминесценцией. Особое внимание привлекают комплексные соединения лантанидов с органическими лигандами, которые способствуют эффективному переносу энергии на излучающий уровень иона лантанида и повышению интенсивности люминесценции.

В литературе присутствуют данные о синтезе и фотолюминесцентных свойствах комплексных соединений лантанидов с рядом производных 8-оксихинолина [1-2], а также хинолин-2,3-дикарбоновой кислотой [3]; однако, систематические исследования комплексов лантанидов с замещенными хинолин-4-карбоновыми кислотами до настоящего времени не проводились.

На первом этапе были синтезированы 2-(4-метоксифенил)хинолин-4-карбоновая (quin-OCH₃), 2-(4-бромфенил)хинолин-4-карбоновая (quin-Br) и 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновая (quin-(CH₂)₄) кислоты. Синтез указанных хинолин-4-карбоновых кислот (схема 1) проводили по реакции Пфитцингера согласно модифицированной процедуре [4].

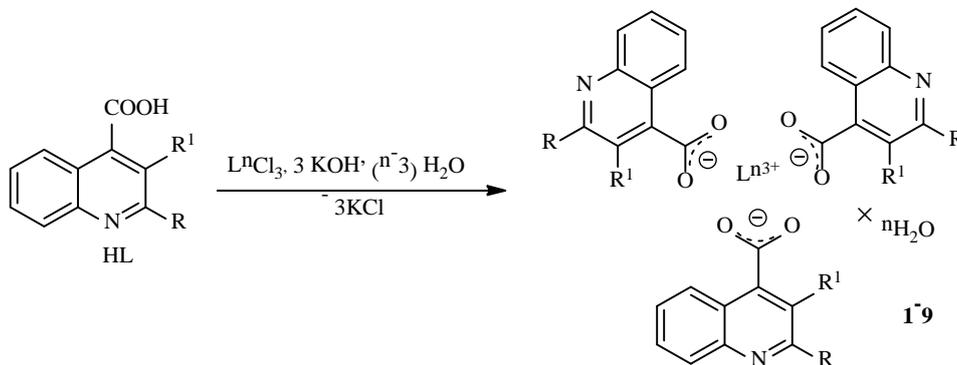


Для подтверждения чистоты и индивидуальности лигандов, а также по причине того, что в классических работах по реакции Пфитцингера зачастую отсутствуют спектральные характеристики продуктов, полученные хинолин-4-карбоновые были детально охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C, а также ЯМР-экспериментами (DEPTQ, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C HMBSC). В спектрах ЯМР ¹H для всех полученных кислот наблюдается характерный пик в области δ 13.99-14.01 м.д., характерный для карбоксильной группы. Аналогичный характерный сигнал карбоксильной группы наблюдается в ЯМР ¹³C DEPTQ спектрах синтезированных хинолин-4-карбоновых кислот в области δ 167.5-168.7 м.д. В ¹⁵N ЯМР спектре соединения quin-OCH₃ обнаруживается сигнал хинолинового азота в области δ 312.0 м.д.,

который в ^1H - ^{15}N НМВС спектре дает кросс-пики с протонами H^3 (δ 8.41 м.д.) и H^8 (δ 8.11 м.д.).

Комплексные соединения Eu^{3+} , Gd^{3+} и Tb^{3+} с полученными замещенными хинолин-4-карбоновыми кислотами синтезировали из

Схема 2



1-3 $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; 4-6 $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R} = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$; 7-9 $\text{R}^1 + \text{R} = (\text{CH}_2)_4$.
1,4,7 Ln = Gd; 2,5,8 Ln = Tb; 3,6,9 Ln = Eu;

Синтезированные комплексные соединения представляют собой порошки бледно-желтого цвета. Состав и структура полученных комплексных соединений Eu^{3+} , Gd^{3+} и Tb^{3+} с хинолин-4-карбоновыми кислотами подтверждены методами ИК-спектроскопии и комплексонометрическим титрованием на содержание металла. Согласно полученным данным, синтезированные комплексные соединения имеют следующий состав: $\text{Gd}(\text{quin-OCH}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Tb}(\text{quin-OCH}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Eu}(\text{quin-OCH}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Gd}(\text{quin-Br})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{Tb}(\text{quin-Br})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{Eu}(\text{quin-Br})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (6), $\text{Gd}(\text{quin}-(\text{CH}_2)_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7), $\text{Tb}(\text{quin}-(\text{CH}_2)_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (8), $\text{Eu}(\text{quin}-(\text{CH}_2)_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9).

спиртовых растворов, содержащих ион лантанида (III) и лиганд (HL) в мольном соотношении $\text{Ln}^{3+} : \text{HL} = 1 : 3$ (Схема 2). Состав полученных комплексов соответствует общей формуле $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 5 - 10$. Выход комплексов составил 41-84%.

эффект, соответствующий термической деструкции комплекса и последовательной потере трех молекул лиганда. Остаточная масса соответствует оксиду лантаноида и подтверждает предполагаемый состав.

В ИК-спектрах комплексов, в отличие от спектров лиганда, не наблюдается группы полос в области $2800\text{-}2400\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют димерам карбоновых кислот, что может косвенно свидетельствовать об образовании комплекса. При этом полоса валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ связи неионизированной карбонильной группы в области $1650\text{-}1715\text{ см}^{-1}$ смещается в сторону меньших длин волн, соответствующих валентным колебаниям ионизированной карбоксильной группы $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, что свидетельствует об образовании связи. Поскольку разница частот асимметричного и симметричного валентных колебаний $\Delta\nu$ для всех полученных комплексных соединений не превышает 220 см^{-1} , то можно считать, что все лиганды присутствуют в комплексах в ионизированном виде, и бидентантно координируются с ионами лантанидов(III) через два атома кислорода депротонированной карбоксильной группы [5].

Для определения возможности применения полученных комплексных соединений в качестве люминофоров были записаны их спектры люминесценции. Известно, что для эффективной люминесценции необходимо, чтобы соблюдалось условие близости расположения по энергии триплетного уровня лиганда и излучающего уровня иона лантанида, при этом триплетный уровень лиганда должен лежать выше излучающего уровня иона лантанида на $1800\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ [6].

Триплетные уровни используемых лигандов были определены по спектрам фосфоресценции комплексов Gd^{3+} с синтезированными кислотами. За энергию T_1 принимали значение длинноволновой полосы испускания в спектре фосфоресценции комплексов Gd^{3+} . По данным спектров люминесценции комплексов Gd^{3+} определены значения триплетных уровней лигандов: $\text{T}_1(\text{quin-}$

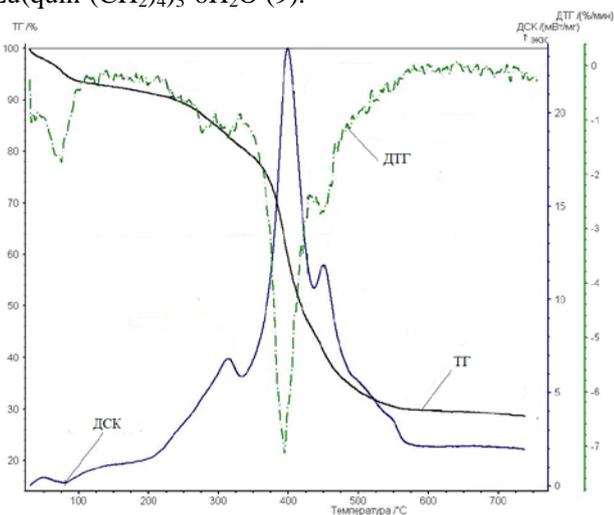


Рис. 1. Термограмма $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{quin}-(\text{CH}_2)_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (9)

Состав комплексов был подтвержден методами термогравиметрии. Согласно данным термогравиметрического анализа для комплекса $\text{Eu}(\text{quin}-(\text{CH}_2)_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9) (рис.1), в интервалах $20 - 226\text{ °C}$ и $227\text{-}331\text{ °C}$ присутствуют два экзо-эффекта, соответствующие, в первом случае, отщеплению 4 молекул внешнесферной воды, и, во втором случае, отщеплению 2 молекул внутрисферной воды. Затем в интервале $332\text{-}575\text{ °C}$ наблюдается сильный экзо-

OCH_3) = 17241 cm^{-1} , $T_1(\text{quin-Br}) = 17094 \text{ cm}^{-1}$, $T_1(\text{quin}-(\text{CH}_2)_4) = 19920 \text{ cm}^{-1}$.

Энергия триплетных уровней всех полученных хинолин-4-карбоновых кислот меньше резонансного уровня иона Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 = 20500 \text{ cm}^{-1}$), и эффективный внутримолекулярный перенос энергии с органического лиганда на ион Tb^{3+} невозможен, что подтверждается экспериментальными данными.

Также энергия триплетных уровней T_1 для quin-OCH_3 и quin-Br меньше резонансного уровня иона Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 = 17250 \text{ cm}^{-1}$), и для комплексных соединений Eu^{3+} с этими лигандами люминесценцию зарегистрировать не удалось. Однако для $\text{quin}-(\text{CH}_2)_4$ энергия триплетного уровня T_1 оптимальна для иона Eu^{3+} , и для комплекса Eu^{3+} с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислотой ($\text{quin}-(\text{CH}_2)_4$) действительно наблюдается эффективная люминесценция. Спектр люминесценции для комплекса $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{quin}-(\text{CH}_2)_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ приведен на рисунке 2.

На рисунке видно характерное излучение иона Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$; $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$; $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$; $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$). Во многих публикациях эффективность люминесценции определялась сравнением интегральной интенсивности под спектром люминесценции по отношению к бензоату соответствующего лантаноида, в нашем случае – по отношению к бензоату европия. Интегральная интенсивность под спектром люминесценции $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{quin}-(\text{CH}_2)_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 3,36 раза превышает интегральную интенсивность бензоата европия

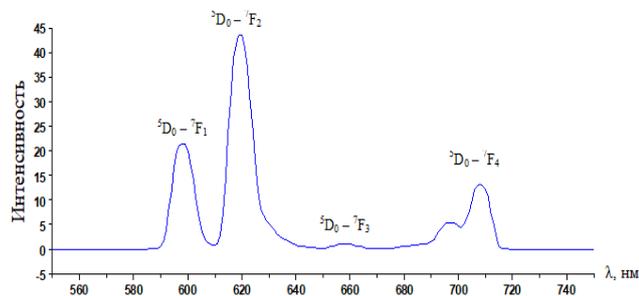


Рисунок 2. Спектр люминесценции для комплекса $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{quin}-(\text{CH}_2)_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (9)

Таким образом, нами были получены комплексные соединения Eu^{3+} , Gd^{3+} и Tb^{3+} с 2-(4-метоксифенил)хинолин-4-карбоновой, 2-(4-бромфенил)хинолин-4-карбоновой, 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислотами, строение которых охарактеризовано комплексом спектральных методов. Установлено, что комплекс европия с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислотой обладает люминесцентными свойствами, в 3,36 раза превышающей интегральную интенсивность люминесценции бензоата европия

Список литературы

1. Yu H., Liua Y. A solution-reaction isoperibol calorimeter and standard molar enthalpies of formation of $\text{Ln}(\text{hq})_2\text{Ac}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) // *Thermochim Acta.* - 2003. - Vol. 401. - P. 217.
2. Devolb I., Bardeza E. Complexation of Al (III) by 8-hydroxyquinoline and drastic fluorescence enhancement in reverse micelles // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. - Vol. 200. - P. 241.
3. Zhang H., Fan R. Structure variations of a series of lanthanide complexes constructed from quinoline carboxylate ligands // *RSC Adv.* - 2015. - Vol. 5. - P. 38254.
4. Lindwalaln H. G., Maclelland J. S. A condensation of acetophenone with isatin by the knoevenagel method // *J. Am. Chem. Soc.* -1932. - Vol. 54. - P. 4739.
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.:Мир, 1991. -С. 484.
6. Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M., Matachescu C. et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // *J. Lumin.* – 1997. – V. 75. – P. 149.

УДК 544.344:546.65

Зинин Д.С. Попова Т.В.

ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ ПРИ РАСТВОРЕНИИ В ВОДЕ СУЛЬФАТОВ И ОКСАЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Зинин Дмитрий Сергеевич, к.х.н., старший преподаватель кафедры химии, e-mail: csreo4@mail.ru
 Попова Татьяна Владимировна, профессор, к.х.н., профессор кафедры химии

Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Московская область, Россия.

В данной статье рассматриваются особенности гетерогенных равновесий при растворении в воде простых сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, двойных сульфатов $\text{Na}_2\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или оксалатов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с учетом процессов комплексообразования и гидролиза, где $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La-Lu}$. Выводы подкреплены расчетами стандартных изменений энергии Гиббса реакций при температуре 298,15 К. Установлено, что протекание процессов комплексообразования и гидролиза существенно уменьшает количество ионов в водном растворе в 2,0-2,5 раза, заряд ионов приобретает минимальное значение равное ± 1 , а энергия Гиббса $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ К}}$ гетерогенных реакций понижается на 50-100 кДж.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, простые сульфаты, двойные сульфаты, оксалаты, кристаллогидраты, комплексообразование, гидролиз, минимизация энергии Гиббса.

THE FEATURES OF HETEROGENEOUS BALANCES DURING DISSOLUTION IN WATER OF SULPHATES AND OXALATES OF RARE EARTH ELEMENTS

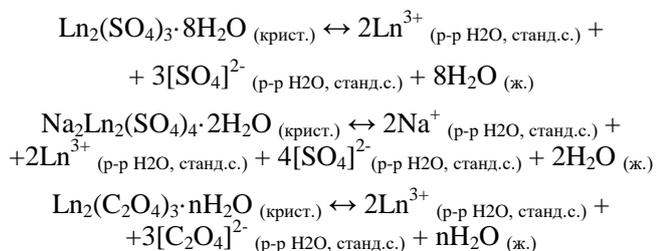
Zinin Dmitry Sergeevich, Popova Tat'yana Vladimirovna

State University for Humanities and Technology, Orekhovo-Zuevo, Moscow Region, Russia.

This article discusses the features of heterogeneous balances during dissolution in water of simple sulfates $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, double sulfates $\text{Na}_2\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or oxalates $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (where $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La-Lu}$), taking into account the processes of complex formation and hydrolysis. The conclusions are supported by calculations of standard changes in the Gibbs energy of reactions at a temperature of 298.15 K. It was established that the course of complex formation and hydrolysis significantly reduces the number of ions in an aqueous solution by 2.0-2.5 times, the ion charge acquires a minimum value of ± 1 , and standard changes in the Gibbs energy of heterogeneous reactions decreases by 50-100 kJ.

Keywords: rare earth elements, simple sulfates, double sulfates, oxalates, crystalline hydrates, complex formation, hydrolysis, Gibbs energy minimization.

С целью выделения, концентрирования и очистки редкоземельных элементов из природного и техногенного сырья широко используются сульфатные и оксалатные прекурсоры. Редкоземельные элементы можно осаждать из раствора в виде простых сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, двойных сульфатов $\text{Na}_2\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или оксалатов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, благодаря их достаточно низкой растворимости в воде и минеральных кислотах. Классические маршруты гетерогенных равновесий при растворении в воде исследуемых соединений можно записать в виде следующих химических реакций:



В настоящей работе выполнен расчет стандартных изменений энергии Гиббса для гетерогенных равновесий, приводящих к дополнительному понижению $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ К}}$ указанных реакций в результате комплексообразования и гидролиза. Эти процессы способствуют уменьшению суммарного количества ионов и величины их заряда.

Опорные значения $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ К}}$ исследуемых соединений и ионов представлены в справочной литературе [1] и научной статье [2].

В таблице 1 перечислены маршруты гетерогенных равновесий при растворении в воде $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в таблице 2 представлены рассчитанные стандартные изменения энергии Гиббса соответствующих маршрутов. В случае простых сульфатов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er классическому маршруту гетерогенного равновесия соответствует маршрут Е с образованием 2 катионов Ln^{3+} и 3 анионов SO_4^{2-} , данный маршрут характеризуется максимальной величиной $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ К}}$. В результате последовательных процессов комплексообразования (маршруты А-Д) суммарное количество ионов уменьшается с 5 до 2, заряд ионов становится равным ± 1 , а энергия Гиббса гетерогенных равновесий уменьшается на 50 кДж. Понижение $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ К}}$ происходит плавно: небольшой скачок D-E обусловлен образованием первой комплексной частицы $[\text{LnSO}_4]^+$. Процессы гидролиза, способствующие уменьшению $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ К}}$ при растворении $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, не выявлены.

При растворении двойных сульфатов $\text{Na}_2\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ классический маршрут Г имеет максимальные значения $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ К}}$, суммарное количество ионов равно 8, где 2 катиона РЗЭ и 4 сульфат-аниона обладают достаточно большими

зарядами. Маршруты F-S представляют собой формирование сульфатных комплексных соединений Na и PЗЭ. Эти процессы конкурируют по причине более высокой устойчивости комплексных ионов $[\text{LnSO}_4]^+$ и $[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2]^-$ по сравнению с $[\text{NaSO}_4]^-$. Образование первой частицы $[\text{LnSO}_4]^+$ (механизм Q) временно подавляет комплексообразование с катионами натрия, чем обусловлен заметный скачок Q-R в величинах $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ К}}$. Дальнейшее понижение

энергии Гиббса гетерогенных равновесий проходит достаточно равномерно без резких изменений. В результате процессов комплексообразования суммарное количество ионов уменьшается с 8 до 4, заряд ионов становится равным ± 1 , а величина $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ К}}$ снижается на 60 кДж. Гидролиз продуктов растворения $\text{Na}_2\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не оказывает существенного влияния на понижение величины $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ К}}$.

Таблица 1. Маршруты гетерогенных равновесий при растворении в воде простых и двойных сульфатов PЗЭ

Частицы	$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$					$\text{Na}_2\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$														
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
Na^+	0	0	0	0	0	2	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2
$[\text{NaSO}_4]^-$	0	0	0	0	0	0	1	0	2	1	0	2	1	0	2	1	0	2	1	0
Ln^{3+}	0	0	1	1	2	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	2	2	2
$[\text{LnSO}_4]^+$	1	2	0	1	0	0	1	1	2	2	2	0	0	0	1	1	1	0	0	0
$[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2]^-$	1	0	1	0	0	2	1	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0
SO_4^{2-}	0	1	1	2	3	0	0	1	0	1	2	0	1	2	1	2	3	2	3	4
H_2O	8	8	8	8	8	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Таблица 2. Стандартные изменения энергии Гиббса для гетерогенных равновесий А-Т, кДж

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Er
A	0,729	7,502	14,080	48,316	26,031	4,650	20,251	13,180	-8,177	-0,040
B	10,206	17,900	24,478	57,416	35,173	14,630	29,937	23,536	1,384	9,521
C	21,403	27,456	34,657	68,714	46,596	25,072	40,519	33,486	11,999	20,165
D	30,880	37,854	45,055	77,814	55,738	35,052	50,205	43,842	21,560	29,726
E	51,554	57,808	65,632	98,212	76,303	55,474	70,473	64,148	41,736	49,931
F	49,089	39,994	53,062	85,204	45,042	25,335	46,546	33,489	12,759	21,021
G	54,558	46,384	59,452	90,296	50,176	31,307	52,224	39,837	18,312	26,574
H	58,566	50,392	63,460	94,304	54,184	35,315	56,232	43,845	22,320	30,582
I	60,027	52,774	65,842	95,388	55,310	37,279	57,902	46,185	23,865	32,127
J	64,035	56,782	69,850	99,396	59,318	41,287	61,910	50,193	27,873	36,135
K	68,043	60,790	73,858	103,404	63,326	45,295	65,918	54,201	31,881	40,143
L	71,224	62,330	76,021	106,686	66,733	47,721	68,484	56,135	34,480	42,771
M	75,232	66,338	80,029	110,694	70,741	51,729	72,492	60,143	38,488	46,779
N	79,240	70,346	84,037	114,702	74,749	55,737	76,500	64,151	42,496	50,787
O	80,701	72,728	86,419	115,786	75,875	57,701	78,170	66,491	44,041	52,332
P	84,709	76,736	90,427	119,794	79,883	61,709	82,178	70,499	48,049	56,340
Q	88,717	80,744	94,435	123,802	83,891	65,717	86,186	74,507	52,057	60,348
R	101,375	92,682	106,996	136,184	96,440	78,123	98,438	86,797	64,217	72,537
S	105,383	96,690	111,004	140,192	100,448	82,131	102,446	90,805	68,225	76,545
T	109,391	100,698	115,012	144,200	104,456	86,139	106,454	94,813	72,233	80,553

В таблице 3 представлены маршруты гетерогенных равновесий при растворении в воде кристаллогидратов оксалатов Y, La, Ce, Nd, Eu, Tb, Er, Yb, Lu. В таблице 4 приведены рассчитанные стандартные изменения энергии Гиббса этих маршрутов. Классический маршрут XII характеризуется максимальной величиной $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ К}}$, обусловленный наличием 5 свободных ионов в водном растворе с достаточно большим зарядом. В отличие от простых и двойных сульфатов, оксалаты PЗЭ подвергаются гидролизу в водном растворе. Конкуренция процессов комплексообразования и гидролиза продуктов растворения $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соответствует

маршрутам VI-XI. В данном случае образование ионов $[\text{LnOH}]^{2+}$, HC_2O_4^- , H^+ , OH^- способствует уменьшению стандартного изменения энергии Гиббса гетерогенных равновесий на 30 кДж. Для равновесий I-V наблюдается существенное уменьшение величины $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ К}}$, на 70 кДж, которое обусловлено доминированием комплексообразования над гидролизом. При растворении в воде оксалатов PЗЭ процессы комплексообразования и гидролиза уменьшают количество ионов с 5 до 2, минимизируют заряд ионов до величины ± 1 , суммарное понижение стандартного изменения энергии Гиббса гетерогенных равновесий составляет 100 кДж.

Таблица 3. Механизмы гетерогенных равновесий при растворении в воде оксалатов РЗЭ

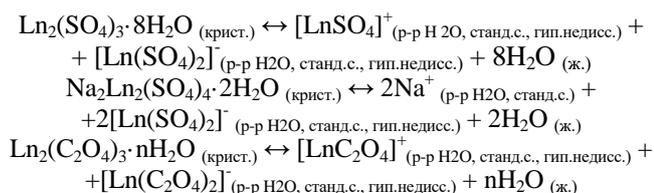
Частицы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Ln^{3+}	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	1	2
$[\text{LnC}_2\text{O}_4]^+$	1	2	0	0	1	0	0	2	0	1	0	0
$[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$	1	0	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0
$[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
$[\text{LnOH}]^{2+}$	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	0	0
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0	1	0	1	2	0	0	0	1	1	0	3
HC_2O_4^-	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	0
H^+	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0
OH^-	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0
H_2O	n	n	n	n	n	n-1	n-1	n-1	n-1	n-1	n-1	n

Примечание: величина n равна 6 – Yb, 7 – Lu, 9 – Y, 10 – La, Ce, Nd, Eu, Tb, Er.

Таблица 4. Стандартные изменения энергии Гиббса для гетерогенных равновесий I-XII, кДж

	Y	La	Ce	Nd	Eu	Tb	Er	Yb	Lu
I	76,458	78,956	70,588	70,588	93,182	85,817	55,574	103,641	71,461
II	100,868	102,110	93,743	94,998	116,755	109,976	82,076	118,846	98,381
III	112,428	106,930	99,391	97,140	117,851	110,579	82,021	117,633	97,741
IV	115,081	115,441	107,483	111,901	131,382	124,528	97,042	131,164	112,109
V	139,491	138,595	130,638	136,311	154,955	148,687	123,544	146,369	139,029
VI	146,561	150,733	141,947	143,871	162,449	154,958	126,514	160,774	141,146
VII	163,497	161,811	153,444	148,699	168,507	160,598	131,082	166,832	146,367
VIII	161,206	162,448	154,081	155,336	177,093	170,314	142,414	179,184	158,719
IX	166,150	170,322	161,536	163,460	182,038	174,547	146,103	180,363	160,735
X	170,971	173,887	165,102	168,281	186,022	179,117	153,016	175,979	168,066
XI	175,419	175,779	167,821	172,239	191,720	184,866	157,380	191,502	172,447
XII	178,114	175,080	167,533	177,624	193,155	187,398	165,012	173,892	179,677

По итогам выполненной работы можно составить химические уравнения, отвечающие минимальным значениям $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ K}}$, минимальному суммарному количеству ионов и их заряду:



Таким образом, реакции комплексообразования и гидролиза, сопровождающие процессы растворения простых сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, двойных сульфатов $\text{Na}_2\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или оксалатов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ редкоземельных элементов, являются причиной уменьшения количества ионов в водном растворе в 2,0-2,5 раза, понижения заряда ионов до минимального значения ± 1 и снижения энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ K}}$ гетерогенных равновесий при

температуре 298,15 К на 50-100 кДж. Результаты данного исследования будут полезны при расчете произведений растворимости, констант устойчивости, констант гетерогенных превращений и других физико-химических величин. Материалы работы можно использовать для обучения студентов в курсе физической или аналитической химии.

Список литературы

1. Термические константы веществ (под редакцией В.П. Глушко) // Москва: ВИНТИ, 1965-1982. Выпуски 1-10. 6554 С.
2. Das G., Lencka M.M., Eslamimanesh Ali, Wanga P., Anderko A., Riman R.R., Navrotsky A. Rare earth sulfates in aqueous systems: Thermodynamic modeling of binary and multicomponent systems over wide concentration and temperature ranges // The Journal of Chemical Thermodynamics, 2019. V. 131. P. 49-79. DOI: 10.1016/j.jct.2018.10.020

УДК 541.8

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

ПРИМЕНЕНИЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДОПАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Гороховская Элина Александровна, студент факультета естественных наук, e-mail: el2698@yandex.ru;

Межуев Ярослав Олегович, доктор химических наук, профессор кафедры биоматериалов;

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;

Показана возможность изучения кинетики окисления дофамина (ДА) персульфатом калия (ПК) кондуктометрическим методом. В интервале температур 10 – 60 °С измерена удельная электропроводность (ЭП) реакционной смеси с исходными концентрациями ДА и ПК, равными 0,01 моль/л. Установлено, что при этих концентрациях в исследуемом интервале температур исходная удельная ЭП смеси аддитивно складывается из величин удельной ЭП растворов 0,01 М растворов ДА и ПК. Определена удельная ЭП реакционной смеси в процессе окисления и после завершения реакции.

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

APPLICATION OF A CONDUCTOMETRIC METHOD FOR STUDYING THE KINETICS OF OXIDATION OF DOPAMINE WITH POTASSIUM PERSULPHATE IN AQUEOUS SOLUTION

Gorokhovskaya Elina Aleksandrovna, Mezhuiev Yaroslav Olegovitch, Shcherbakov Vladimir Vasilievich

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

The possibility of studying the kinetics of the oxidation of dopamine (DA) by potassium persulfate (PP) by the conductometric method is shown. In the temperature range of 10 - 60 °C, the electrical conductivity (EC) of the reaction mixture was measured with initial concentrations of DA and PC equal to 0.01 mol/L. It was found that at these concentrations in the studied temperature range, the initial specific EP of the mixture is additively composed of the values of the specific EC of solutions of 0.01 M DA and PP solutions. The specific EC of the reaction mixture was determined during the oxidation process and after the completion of the reaction.

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

Введение. Дофамин (ДА) представляет собой 2-(3,4-дигидроксифенил) этиламин. ДА вызывает большой научный и практический интерес благодаря его предполагаемой роли в болезни Паркинсона и Альцгеймера. Способность дофамина окисляться до о-хинона объясняет, почему эта молекула является важным нейротрансмиттером для управления движением и нейротоксическим компонентом, который вызывает токсичность и апоптоз в клеточных линиях [1]. Представляет повышенный интерес изучение кинетики окисления ДА в водном растворе с целью установления механизма этого процесса.

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

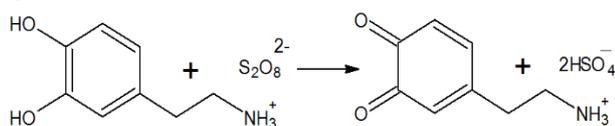


Рис. 1. Уравнение реакции окисления дофамина персульфат ионом

При этом концентрация анионов в растворе увеличивается в два раза. Следовательно, в процессе окисления должна увеличиваться удельная электропроводность раствора. Это позволяет использовать кондуктометрический метод для изучения кинетики окисления ДА.

Методика измерений. Определение удельной электропроводности (ЭП) проводилось на частоте 5 кГц с использованием цифрового автоматического моста переменного тока Е 7-20 [2,3]. Измерительная ячейка изготовлена из стекла марки «пирекс». Ячейка представляет собой стеклянную трубку с внутренним диаметром ≈ 10 мм, на концах которой находятся две емкости в виде шаров, в которые впаяны платиновые электроды. Длина стеклянной трубки ячейки составляет ≈ 30 мм. Ячейка впаяна в стеклянную рубашку, через нее прокачивается жидкость из термостата. Объем ячейки ≈ 20 мл. Константа ячейки равна $0,1723 \text{ см}^{-1}$ [3]. Ошибка измерения удельной ЭП не превышала 0,5 %.

Для проведения кинетических исследований с помощью калиброванных пипеток отбиралось по 10 мл 0,02 М растворов ДА и ПК, которые выдерживали 5 – 10 минут в термостате до достижения температуры эксперимента. После этого

растворы смешивали и заливали в кондуктометрическую ячейку. Начало эксперимента (смешения растворов) фиксировалось с помощью секундомера. Измерения сопротивления раствора в ячейке проводилось до 10 мин через 1 минуту, до 20 мин – через 2 минуты, до 60 мин – через 5 минут, а далее – через 10 минут. В зависимости от температуры эксперимента время кинетических исследований (измерений сопротивления раствора в ячейке) варьировалось от 5 – 6 часов при низких (10 – 25 °С), до 2 – 3 часов при высоких (35 – 60 °С) температурах.

Типичная зависимость изменения ЭП в процессе окисления ДА приведена на рис. 1.

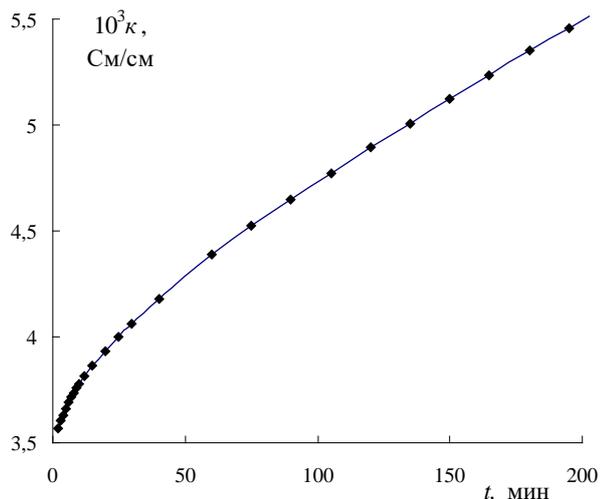


Рис. 1. Возрастаение удельной ЭП в процессе взаимодействия допамина с персульфатом калия; $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$
Важнейшим вопросом обработки кинетических данных, полученных кондуктометрическим методом, является определение удельной проводимости исходных и

конечных растворов, поскольку эти величины являются исходными параметрами, которые используются при обработке результатов эксперимента. Если при сравнительно невысоких температурах ($t < 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) измеряемое сопротивление смеси $R_{(t \rightarrow 0)}$ не очень сильно отличается от его начального значения (за счет медленного протекания реакции), то при повышенных температурах ($t \geq 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) не представляется возможным определить величину $\kappa_{(t \rightarrow 0)}$, поскольку исследуемая реакция протекает с достаточно высокой скоростью.

Однако определение $\kappa_{(t \rightarrow 0)}$ возможно в предположении об аддитивности значений удельной электропроводности растворов ДА и ПК концентрацией 0,01 М, которые были измерены в интервале температур 10 – 60 °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 $\kappa_{\text{адд}}$ 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 – 60 °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 ($\kappa_{\text{кон.}}/\kappa_{\text{адд.}}$) растворов.

Таблица 1. Результаты определения удельной электропроводности κ (См/см) исходных растворов в интервале температур 10 – 60 °С

$t, ^{\circ}\text{C}$	$10^3 \cdot \kappa$ ДА	$10^3 \cdot \kappa$ ПК	$10^3 \cdot \kappa_{\text{адд.}}$	$10^3 \cdot \kappa_{\text{эксп}}$
10	0,6736	1,9282	2,6019	2,65
15	0,7545	2,1433	2,8977	2,90
20	0,8443	2,3964	3,2407	-
25	0,9367	2,6394	3,5761	3,50
30	1,0293	2,918	3,9473	3,98
35	1,1298	3,189	4,3189	4,1
40	1,2307	3,4651	4,6958	-
45	1,3339	3,7494	5,0833	5,21
50	1,4381	4,0418	5,4798	-
55	1,5477	4,387	5,9347	6,11
60	1,6489	4,8938	6,5426	6,46

Таблица 2. Результаты определения удельной ЭП $\kappa_{\text{кон.}}$ (См/см) конечного раствора в интервале температур 10 – 60 °С

$t, ^{\circ}\text{C}$	$1000 \cdot \kappa_{\text{кон.}}$	$\kappa_{\text{кон.}}/\kappa_{\text{адд.}}$	$t, ^{\circ}\text{C}$	$1000 \cdot \kappa_{\text{кон.}}$	$\kappa_{\text{кон.}}/\kappa_{\text{адд.}}$
10	7,35	2,82	35	9,36	2,17
15	7,78	2,68	40	9,73	2,07
20	8,20	2,53	45	10,08	1,98
25	8,60	2,40	55	10,73	1,81
30	8,99	2,28	60	11,03	1,69

При понижении температуры от 60 до 10 °С величина $k_{\text{кон.}}/k_{\text{адд.}}$ увеличивается в 1,67 раза. Для объяснения наблюдаемого увеличения удельной ЭП при протекании реакции окисления (рис. 2) рассмотрим как меняются концентрации ионов в этом процессе.

Концентрация органического катиона в процессе окисления остается неизменной (рис. 1). Поскольку структура этого катиона меняется не существенно (вместо двух гидроксильных групп появляются две карбонильные группы) можно считать, что подвижность этих катионов остается практически неизменной. Удельная ЭП должна возрастать за счет образования в процессе окисления из одного $S_2O_8^{2-}$ -иона двух HSO_4^- -ионов. В результате, в конечном растворе концентрация анионов окажется в два раза больше, чем в исходном. С учетом неизменного количества катионов (калия и ДА) общая концентрация ионов после завершения реакции должна увеличиться всего в 1,2 раза (5 ионов до начала реакции и 6 ионов после ее завершения). Этот факт не согласуется с результатами эксперимента (табл. 2), согласно которому удельная ЭП в результате окисления ДА в зависимости от температуры повышается в 1,69 – 2,82 раза.

Такое существенное возрастание удельной ЭП в результате протекания реакции окисления ДА (рис. 1) вызвано, по-видимому, диссоциацией образующихся в конечном растворе HSO_4^- -ионов, концентрация которых в данной реакции увеличивается от нуля до 0,02 моль/л. В интервале концентраций 0 – 0,02 моль/л степень диссоциации HSO_4^- -ионов уменьшается от 1,0 до 0,52 (константа диссоциации серной кислоты при температуре 25 °С равна $1,15 \cdot 10^{-3}$). Таким образом, концентрация анионов в растворе к окончанию протекания реакции увеличивается более чем в два раза (образуется 0,02 моль/л ионов HSO_4^- , 52 % которых диссоциируют). При этом, поскольку подвижность H^+ -ионов в 5 – 6 раз выше подвижности других ионов, наблюдается более чем в 1,5 – 2,5 раза возрастание удельной ЭП, табл. 2.

Было установлено, что скорость окисления ДА подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. На рис. 2 приведена зависимость $\ln C$ от времени для реакции окисления, протекающей при температуре 25 °С. Концентрации ДА определялись как выше описано по значениям удельной ЭП реакционной смеси.

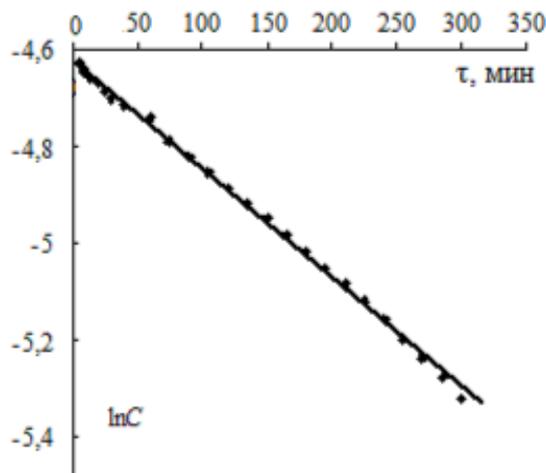


Рис. 2. Зависимость логарифма концентрации допамина ($\ln C$) от времени (τ) для реакции окисления допамина при температуре 25 °С

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, табл. 3. Энергия активации исследуемой реакции была определена на основе анализа зависимости $\ln k$ от $1/T$. В результате энергия активации оказалась равной 63,4 кДж/моль.

Таблица 3. Константы скорости реакции в интервале температур 10 – 60 °С

t, °С	$10^4 k$, мин ⁻¹	t, °С	$10^4 k$, мин ⁻¹
10	5,6	35	49,0
15	12,7	45	103,3
25	24,1	55	297,7
30	28,6	60	307,9

Список литературы

- Juan S.A., Irmgard P. Mechanisms of Dopamine Oxidation and Parkinson's Disease. //Springer Science+Business Media New York. 2014. P. 865-883.
- Артемкина Ю.М., Ворошилова Ю.В., Плешкова Н.В., Калугин О.Н., Седдон К.Р., Щербаков В.В. Ассоциация некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений. //Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 3 (83). С. 11-16.
- Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л., Щербаков В.В. Ассоциация три-гексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил) сульфонил} амида в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений //Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 2 (151). С. 100-102.

УДК: 544.47

Бахвалова Е.С., Никошвили Л.Ж.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СУБСТРАТОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ В ПРИСУТСТВИИ Pd-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

Бахвалова Елена Сергеевна, аспирант 1 курса Регионального технологического центра, Тверской государственной университет, Тверь, Россия.

Никошвили Линда Жановна, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, e-mail: nlinda@science.tver.ru

Тверской государственной технический университет, Тверь, Россия.

В рамках данной работы были подобраны оптимальные параметры для проведения кросс-сочетания 4-броманизола и фенолбороновой кислоты, также было исследовано влияние концентраций субстратов на активность и селективность каталитической системы Pd/MN100. Результат проведенных исследований показал, что арил-бороновая кислота и основание играют решающую роль в обеспечении высоких выходов продукта кросс-сочетания.

Ключевые слова: кросс-сочетание Сузуки, палладий, сверхсшитый полистирол, 4-броманизол, фенолбороновая кислота

INFLUENCE OF THE SUBSTRATES CONCENTRATIONS ON THE SUZUKI CROSS-COUPPLING IN THE PRESENCE OF Pd-CONTAINING CATALYST ON THE BASIS OF HYPER-CROSSLINKED POLYSTYRENE

Bakhvalova Elena Sergeevna, Nikoshvili Linda Zhanovna

Tver State University, Regional Technological Centre, Tver, Russia

Tver State Technical University, Dep. Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver, Russia

In this work, the optimal parameters for the cross-coupling reaction of 4-bromoanisole and phenylboronic acid were chosen, the effect of substrates concentrations on the activity and selectivity of catalytic system Pd/MN100 was also investigated. The results of the studies revealed that arylboronic acid and the base play a crucial role in ensuring high yields of cross-coupling product.

Keywords: Suzuki cross-coupling, palladium, hyper-crosslinked polystyrene, 4-bromoanisole, phenylboronic acid

Реакция кросс-сочетания Сузуки – один из наиболее распространенных и эффективных методов получения биариллов – важных полупродуктов в синтезе фармацевтических препаратов, лигандов и полимеров [1].

Многочисленные исследования реакции Сузуки показали, что в каталитическом цикле принимают участие несколько форм палладия: растворенные молекулярные комплексы Pd(0) и Pd(II), коллоидный Pd в растворе и/или на носителе и частицы металлического палладия большого диаметра. Предполагается, что эти формы катализатора взаимно превращаются друг в друга в ходе реакции, а арил-галид играет важную роль в этих трансформациях [2, 3]. Pd(0) окисляется арил-галидом до Pd(II) и, таким образом, переходит в жидкую фазу и стабилизируется тем же арил-галидом, который предотвращает обратный переход палладия в твердую фазу. Однако существуют экспериментальные данные, доказывающие, что растворение палладия может происходить и без участия арил-галида. В этом случае Pd(0) может переходить в раствор (вымывание атомов) быстрее, чем растворимые соединения Pd(II) [4]. Таким образом, в случае безлигандных каталитических систем ведутся споры о том, какой тип палладия отвечает за наблюдаемую каталитическую активность.

Соомго с соавторами [5] было исследовано вымывание палладия в зависимости от параметров реакции Сузуки, проводимой в присутствии катализатора Pd/Al₂O₃. Экспериментальные результаты показали, что все факторы, влияющие на активность катализатора, в разной степени влияют и на вымывание палладия в реакциях сочетания Сузуки. В чистом растворителе (смесь 1-метил-2-пирролидона и воды 2.5 : 1) при 65°C вымывание практически отсутствует, тогда как добавление основания или агента фазового переноса (бромид тетрабутиламмония) способствует вымыванию в раствор приблизительно 40-50% от общего количества палладия. Фенолбороновая кислота (ФБК), в отличие от арил-галидов, служит причиной существенного вымывания палладия, сопровождаемого восстановлением и последующим формированием палладиевой черни. Однако в присутствии обоих субстратов частицы Pd(0) в растворе, формируемые при участии ФБК, успевают конвертироваться арил-галидом и не осаждаются [5].

Данная работа посвящена исследованию влияния условий проведения реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом (4-БрАн) и ФБК на поведение Pd-содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола марки MN100, содержащего третичные аминогруппы. Катализатор

Pd/MN100 (содержание Pd 1.5%(масс.)) был синтезирован методом импрегнации MN100 раствором прекурсора ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) в тетрагидрофуране.

Анализ исходного катализатора методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии позволил определить, что палладий на поверхности содержится в нескольких формах: Pd(II) (в форме $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и PdCl_2) и небольшая доля кластеров Pd_n (n<13). Обсуждаемый катализатор является типичным представителем катализаторов «коктейльного» типа, в которых различные формы палладия могут одновременно принимать участие в реакции, мы будем считать, что в начальный момент реакции за наблюдаемую каталитическую активность в случае исходного образца отвечает Pd(II). При этом, изменение условий протекания реакции может оказывать влияние на процессы трансформации каталитически активной фазы, происходящие параллельно с реакцией кросс-сочетания (осаждение Pd(II) из комплексов с ФБК на носитель и растворение Pd(0) в составе наночастиц в процессе окислительного присоединения арил-галида).

Реакция проводилась в термостатируемом стеклянном реакторе качания периодического действия объемом 60 мл в смеси этанол-вода в объемном соотношении 5 : 1 (общий объем жидкой фазы составлял 30 мл) при варьировании количества 4-БрАн (от нуля до 2 ммоль) и ФБК (от нуля до 4 ммоль). Масса катализатора составляла 50 мг. В качестве основания использовали NaOH, количество которого варьировалось от 0.3 ммоль до 4 ммоль в зависимости от количества и соотношения исходных органических субстратов. Реакцию проводили в инертной атмосфере (азот) при температуре 60°C.

Смесь этанол-вода была выбрана в качестве растворителя по причине ее экологичности, а также

отсутствием необходимости использования агентов фазового переноса, так как в диапазоне выбранных концентраций исходных реагентов и продуктов – 4-метоксибифенила (4-МБФ) и бифенила, система оставалась гомогенной. Кроме того, известно, что добавление воды к органическому растворителю позволяет избежать формирования неактивных тримеров бороновой кислоты [6]. В связи с вероятностью образования тримеров, а также возможного неселективного протекания процесса при проведении реакции в большинстве случаев был использован избыток ФБК по отношению к 4-БрАн.

Перед добавлением катализатора в реактор помещали растворитель, арил-галид, арил-бороновую кислоту и гидроксид натрия и оставляли при перемешивании на 60 мин, чтобы удостовериться, что реакция не идет в отсутствие катализатора.

Пробы катализата анализировались методом GS-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S). Необходимо отметить, что в ходе GS-MS анализа проб катализата ФБК претерпевала дегидратацию и тримеризацию, что отрицательным образом сказывалось на интенсивности ее сигнала.

Исследование показало, что изменение начального содержания 4-БрАн оказывает заметное влияние на наблюдаемую селективность по 4-МБФ. При этом в отсутствие 4-БрАн накопление продукта гомосочетания ФБК происходит в три-четыре раза быстрее, то есть имеет место конкуренция двух параллельных путей превращения ФБК. Высота плато на представленных кинетических кривых (рис. 1) практически не зависит от начального содержания 4-БрАн и соответствует конверсии 4-БрАн порядка 90%. Таким образом, следует предположить, что остановка реакции связана с недостатком ФБК или NaOH.

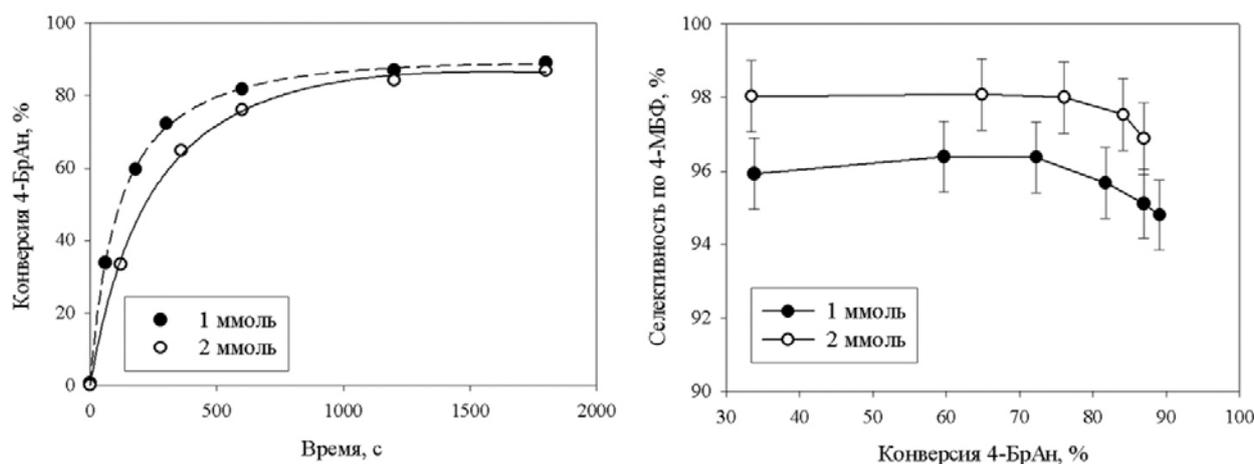


Рис. 1. Влияние начального количества 4-БрАн на скорость конверсии 4-БрАн (слева) и селективность по 4-МБФ (справа) (молярное соотношение ФБК и 4-БрАн в обоих экспериментах было равно 1.5, NaOH был взят в эквимольном количестве по отношению к ФБК)

В связи с этим были проведены эксперименты по варьированию количества ФБК при постоянном содержании 4-БрАн (1 ммоль). Было обнаружено, что при сильном недостатке ФБК (0.3 ммоль) реакция практически не идет (рис. 2). Дальнейшее повышение количества ФБК от эквимольного по отношению к

4-БрАн (1 ммоль) до трехкратного избытка (3 ммоль) приводит к постепенному возрастанию скорости кросс-сочетания с достижением 98% конверсии 4-БрАн за время реакции 30 мин. При этом селективность по 4-МБФ незначительно снижается (рис. 2), что связано с накоплением

бифенила при высоких значениях конверсии 4-БрАн. При дальнейшем повышении количества ФБК до 4 ммоль роста начальной скорости конверсии 4-БрАн не происходит, однако наблюдается ингибирование катализатора при значениях конверсии 4-БрАн выше 60%. Анализ зависимости времени полупревращения 4-БрАн от начальной концентрации ФБК в диапазоне от 1 ммоль до 3 ммоль дает значение кинетического параметра 2,8, что свидетельствует о побочных процессах (гомосочетание, формирование наночастиц палладия), осложняющих кинетику кросс-сочетания 4-БрАн и ФБК.

Полученные данные подтверждают предположение о переводе палладия в составе катализатора в активное состояние посредством его взаимодействия с ФБК. Однако это не исключает

лимитирование общей скорости реакции при высоких степенях конверсии 4-БрАн недостатком NaOH. Как отмечалось в работе [7] основание необходимо не только для активации бороновой кислоты, но также для последующей нейтрализации продукта ее взаимодействия с палладием (борной кислоты). Если имеет место побочная реакция гомосочетания, то на 1 моль образующегося бифенила будет приходиться 2 моль ФБК и, соответственно 2 моль борной кислоты, что потребует дополнительного количества NaOH по сравнению со случаем 100% селективности по 4-МБФ. После завершения реакции, некоторое количество ФБК остается в пробе, что может свидетельствовать в пользу гипотезы о недостатке NaOH при больших временах процесса и высоких конверсиях 4-БрАн.

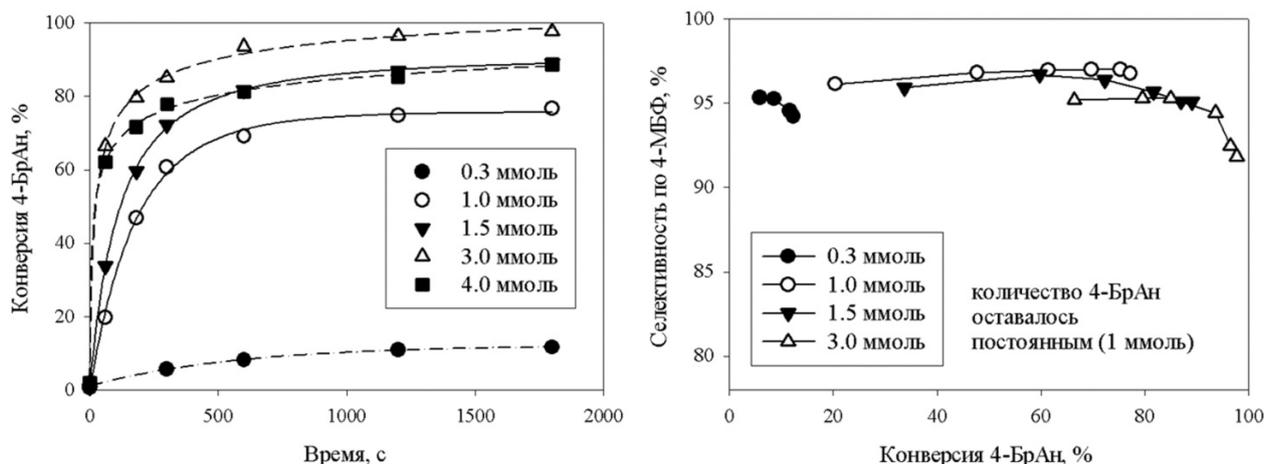


Рис. 2. Влияние содержания ФБК на конверсию 4-БрАн, взятого в количестве 1 ммоль (слева), селективность по 4-МБФ (справа) в реакционной смеси при использовании катализатора Pd/MN100 (во всех случаях NaOH был взят в эквимольном количестве по отношению к ФБК)

Таким образом, на основании исследования влияния условий реакции кросс-сочетания Сузуки на поведение катализатора Pd/MN100, содержащего Pd(II) в качестве активной фазы, было показано, что активация палладия происходит под действием ФБК, что, в свою очередь, приводит формированию заметных количеств продукта гомосочетания (бифенила) и осаждению Pd(0) в виде наночастиц. При этом решающую роль в обеспечении высокого выхода продукта кросс-сочетания (4-МБФ) играет выбор соотношения ФБК и 4-БрАн, а также наличие избытка NaOH, необходимого для активации ФБК и нейтрализации борной кислоты. Максимальный выход 4-МБФ (порядка 90% за 30 мин реакции) достигается при молярном соотношении ФБК к 4-БрАн, равном трем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-08-00429).

Список литературы

- Jung J.-Y., Taher A., Hossain S. Highly active heterogeneous palladium catalyst for the Suzuki reaction of heteroaryl chlorides // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 31. – P. 3010-3012.
- Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. Simple kinetic method for distinguishing between homogeneous

and heterogeneous mechanisms of catalysis, illustrated by the example of "ligand-free" Suzuki and Heck reactions of aryl iodides and aryl bromides // *Kinetics and Catalysis.* – 2012. – Vol. 53. №1 – P. 84-90.

3. Kurokhtina A.A., Schmidt A.F. Suzuki reaction: mechanistic multiplicity versus exclusive homogeneous or exclusive heterogeneous catalysis // *ARKIVOC.* – 2009. – Vol. 11. – P. 185-203.

4. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A. Distinguishing between the homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis in the Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura reactions: problems and prospects // *Kinetics and Catalysis.* – 2012. – Vol. 53. №6 – P. 714-730.

5. Soomro S.S., Ansari F.L., Chatziapostolou K. Palladium leaching dependent on reaction parameters in Suzuki-Miyaura coupling reactions catalyzed by palladium supported on alumina under mild reaction conditions // *J. Catal.* – 2010. – Vol. 273. – P. 138-146.

6. Lennox A.J.J., Lloyd-Jones G.C. Selection of boron reagents for Suzuki-Miyaura coupling // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – P. 412-443.

7. Smith G.B., Dezeny G.C., Hughes D.L. Mechanistic studies of the Suzuki cross-coupling reaction // *J. Org. Chem.* – 1994. – Vol. 59. – P. 8151-8156.

УДК 541.8:536.6:532.14

Рахманова П.А., Соловьёв С.Н., Стародуб А.Н., Скорба В.Р., Новиков А.Н.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНА КАДМИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Рахманова Полина Александровна, студент 4 курса бакалавриата факультета нефти газа и полимерных материалов;**Соловьёв Сергей Николаевич**, д.х.н., профессор кафедры «Общая и неорганическая химия»;Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9.**Стародуб Анастасия Николаевна**, студент 2 курса бакалавриата химико-технологического факультета;**Скорба Виктория Руслановна**, студент 3 курса бакалавриата химико-технологического факультета;**Новиков Александр Николаевич**, д.х.н., заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия», e-mail: anngc@yandex.ru;Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия
301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, 8.

Калориметрическим и денсиметрическим методами измерены теплоемкость и объемные свойства растворов иодида кадмия в ацетонитриле при 298.15 К. Рассчитаны стандартные парциальные мольные теплоемкость $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ и объем \bar{V}_2° CdI₂ в ацетонитриле. Определены стандартные значения теплоемкости и объема иона кадмия в в ацетонитриле при 298.15 К.

Ключевые слова: теплоемкость, плотность, растворы, ацетонитрил, иодид кадмия, стандартные парциальные мольные величины.

THERMODYNAMICAL CHARACTERISTICS OF ION CADMIUM IN ACETONITRILE

Rakhmanova P.A., Solovyov S.N., Starodub A.N. *, Skorba V.R. *, Novikov A.N. *

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

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

The heat capacities and volumes of acetonitrile solutions of cadmium iodide at 298.15 K were measured by calorimetry and densimetry. The standard partial molar heat capacities $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ and volumes \bar{V}_2° of CdI₂ in acetonitrile were calculated. The standard heat capacities and volumes of cadmium ion in acetonitrile at 298.15 K were determined.

Keywords: heat capacity, density, solutions, acetonitrile, cadmium iodide, standard partial molar values.

Введение

Изучению межчастичных взаимодействий в растворах солей кадмия в ДМСО, ДМФА, N-метилпирролидоне (МП) на основе экспериментального измерения теплоемкости и объемных свойств посвящены исследования [1-5]. Это позволило оценить вклад специфических взаимодействий ион Cd²⁺ - растворитель в термодинамические свойства. Представляет определенный интерес изучение такого типа взаимодействий в других неводных растворителях, а также анализ величин стандартных парциальных мольных теплоемкостей и объемов CdI₂ и Cd²⁺ в зависимости от природы растворителя. Поэтому в данной работе с высокой точностью были исследованы теплоемкость и плотность растворов иодида кадмия в ацетонитриле (АН) при 298,15 К.

Экспериментальная часть

Теплоемкости растворов (C_p) измеряли на калориметрической установке LKB 8700, подробное описание которой приведено в [6,7]. Термометрическая чувствительность установки составляла 5·10⁻⁵ К, погрешность измерения C_p составляла не более ±2·10⁻³

Дж(г·К)⁻¹. Плотность растворов измеряли на прецизионной пикнометрической установке [8] с погрешностью ±1·10⁻⁵ г·см⁻³.

АН квалификации «х.ч.», осушали молекулярными ситами марки 4А и перегоняли при атмосферном давлении. Методики получения безводного CdI₂, приготовления растворов описаны в [1]. Содержание влаги в используемых реактивах определяли титрованием по Фишеру и оно не превышало 0,02 масс. %. Содержание основного вещества в АН определяли хроматографически, в CdI₂ - аргентометрическим титрованием и оно составляло не менее 99,9 масс. %.

Обсуждение результатов

На основании экспериментальных данных о C_p и ρ были вычислены кажущиеся мольные теплоемкости Φ_C и объемы Φ_V иодида кадмия в АН, концентрационные зависимости которых представлены на рисунке 1.

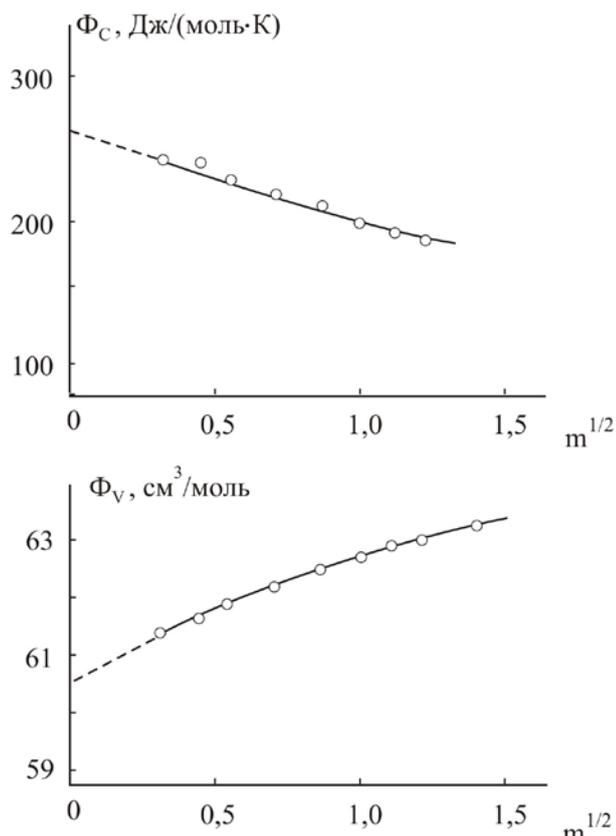


Рис. 1 Зависимости кажущихся молярных величин иодида кадмия в АН от концентрации растворов при 298.15 К

Концентрационные зависимости $\Phi_C(\Phi_V) = f(m^{1/2})$ были аппроксимированы уравнением вида (1):

$$\Phi = \Phi^o + a m^{1/2} + b m, \quad (1)$$

где a, b – эмпирические коэффициенты, m – моляльность раствора, на основании которого были определены стандартные термодинамические характеристики $\bar{C}_{p,2}^o = \Phi_C^o$ и $\bar{V}_2^o = \Phi_V^o$, соответствующие состоянию бесконечного разбавления (табл. 1). Для оценки погрешности величин $\bar{C}_{p,2}^o$ и \bar{V}_2^o проводился анализ линии тренда зависимостей $\Phi_C(\Phi_V) = f(m^{1/2})$ и среднего квадратического отклонения экспериментальных значений Φ_C и Φ_V от рассчитанных по аппроксимирующим уравнениям (1).

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики $\bar{C}_{p,2}^o$ и объемы \bar{V}_2^o иодида кадмия и ионов Cd^{2+} и I^- в АН при 298.15 К

	CdI_2	Cd^{2+}	I^-
$\bar{C}_{p,2}^o$, $\text{Дж}(\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$	265 ± 15	207 ± 15	29 ± 3 [9]
\bar{V}_2^o , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	60.6 ± 0.3	19.4 ± 0.3	20.6 ± 0.3 [10]

На основе метода тетрафениларсониевого–тетрафенилборатного (ТАТБ) допущения [9-12], величины $\bar{C}_{p,2}^o$ и \bar{V}_2^o были разделены на ионные составляющие. При этом использовали литературные

данные о $\bar{C}_{p,i}^o, \bar{V}_i^o$ иодида-иона в АН [9,10]. В табл. 1. приведены результаты расчета. Сравнение полученных значений с $\bar{C}_{p,i}^o, \bar{V}_i^o$ иона кадмия в МП [1], ДМФА [4] и ДМСО [5] позволяет оценить влияние природы растворителя на эти величины.

Основными составляющими величин $\bar{C}_{p,i}^o, \bar{V}_i^o$ принято считать несколько вкладов характеризующих как свойства иона в растворе (теплоемкость, объем), так и изменения свойств растворителя вследствие процессов сольватации, электрострикции, перестройки первичной структуры и специфических взаимодействий с ионами [11-14].

Слабая структурированность исследованных растворителей и близкие значения их электронодонорной способности позволяют предположить, что различия в величинах $\bar{C}_{p,i}^o, \bar{V}_i^o$ иона Cd^{2+} в изученных системах обусловлена, в первую очередь, процессом сольватации, существенную роль в котором играет электростатическая составляющая [11,13,14]. Установленные линейные зависимости величин $\bar{C}_{p,i}^o, \bar{V}_i^o$ от обратной диэлектрической проницаемости растворителей (рис. 2) подтверждают это предположение.

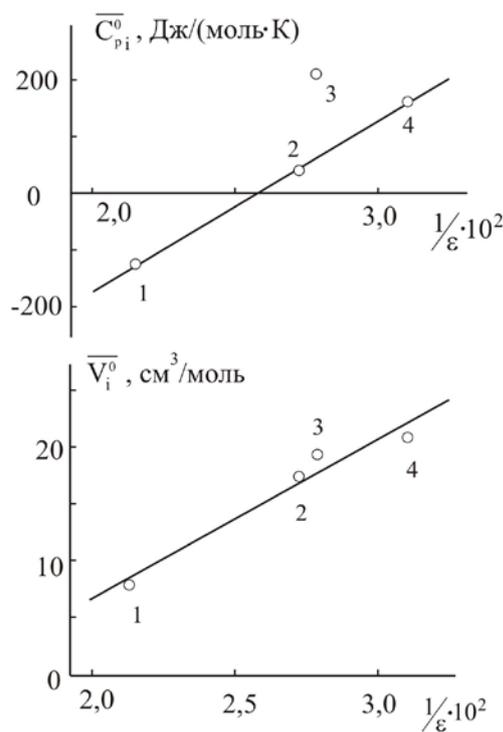


Рис. 2. Зависимости $\bar{C}_{p,i}^o$ и \bar{V}_i^o иона кадмия в АН, МП, ДМСО и ДМФА от величины обратной диэлектрической проницаемости растворителей при 298.15 К 1 – ДМСО, 2 – ДМФА, 3 – АН, 4 – МП

С уменьшением величины ϵ наблюдается увеличение электрострикционного вклада в \bar{V}_i^o и электростатического вклада в $\bar{C}_{p,i}^o$ иона кадмия. Причиной отклонения системы Cd^{2+} -АН от линейной корреляции $\bar{C}_{p,i}^o = f(1/\epsilon)$ является, на наш взгляд,

меньшее значение донорного числа АН ($DN=14.1$), по сравнению с ДМФА (26.6) МП (27.2) и ДМСО (28.8) [11], а значит уменьшение вклада специфических взаимодействий, который, по нашей оценке [3], значительно снижает величину $\bar{C}_{p,i}^o$.

Список литературы

- Новиков А.Н., Василёв В.А. Теплоемкость и плотность растворов диоксидов кадмия и ртути в метилпирролидоне при 298,15 К // Ж. физ. химии. – 2008. – Т.82. №7. – С.1217-1220.
- Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А. Сольватация и комплексообразование в растворах солей кальция и кадмия в метилпирролидоне // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2009. – Т.52, Вып. 4. – С.20-23.
- Новиков А.Н., Рассохина Л.Ю. Теплоемкость и плотность растворов нитратов кальция и кадмия в N-метилпирролидоне при 298,15 К // Ж. физ. химии. – 2013. – Т.87. №8. – С. 1328-1331.
- Доронин Я.И., Скорба В.Р., Новиков А.Н., Рахманова П.А., Василёв В.А. Термодинамические характеристики ионов кадмия и бария в диметилформамиде // Сб. научных трудов. Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. XXXII. № 7 (203). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – С.65-67.
- Доронин Я.И., Стародуб А.Н., Скорба В.Р., Новиков А.Н., Рахманова П.А., Василёв В.А. Термодинамические характеристики ионов кадмия и бария в диметилсульфоксиде // Сб. науч. трудов. Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Том XXXIII. № 3 (213). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – С.86-88.
- Медведев В.А., Ефимов М.Е. Прецизионная калориметрическая установка ЛКБ-8700 для измерения энтальпий реакций в растворах // Ж. физ. химии. – 1975. –Т.49. №5. – С.1324-1327.
- Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия / И.С. Перельгин, Л.Л. Кимтис, В.И. Чижик и др. – М.: Наука, 1995. – 380 с.
- Капустинский А.Ф., Стаханова М.С., Василёв В.А. Плотности и теплоемкости смешанных водных растворов хлоридов лития и калия при 25°C // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. –1960. –№ 12. – С. 2082-2089.
- Marcus Y., Hefter G. Ionic partial molar heat capacities in non-aqueous solvents // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1996. – V. 92. – P. 757-761.
- Marcus Y., Hefter G. Standard partial molar volumes of electrolytes and ions in nonaqueous solvents // Chem. Rev. –2004. – V. 104. –P. 3405-3452.
- Marcus Y. Ion solvation. – Chichester etc.: Wiley, 1985. –306 p.
- Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М. Теплоемкость ионов в неводных растворах //Ж. физ. химии. –1999. – Т.73, №12. – С. 2154-2159.
- Крестов Г.А., Новосёлов Н.П., Перельгин И.С., Колкер А.М., Сафонова Л.П., Овчинникова В.Д., Тростин В.Н. –Ионная сольватация.– М.: Наука, 1987. – 320 с.
- Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно–термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова.– М.: Наука, 1998. – 247 с.

УДК 541.8

Барботина Н.Н., Кожевникова С.В., Понамарева Т.Н.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИССОЦИАЦИИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Барботина Наталья Николаевна, к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: n.barbotina@muctr.ru, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Кожевникова Светлана Валерьевна, к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: koz_s_v@muctr.ru, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Понамарева Татьяна Николаевна, к.х.н., старший инженер, ОАО «ВНИПИнефть», e-mail: Panamarevat1@rambler.ru, Москва, Россия.

На основании результатов собственных кондуктометрических измерений и литературных данных проанализирована температурная зависимость степени и константы диссоциации муравьиной кислоты. Рассчитаны энергия Гиббса, энтальпия и энтропия диссоциации. При повышении температуры степень и константа диссоциации достигают максимального значения в области температур 20-30°C. Положительная величина энергии Гиббса диссоциации увеличивается с ростом температуры также как и отрицательное значение энтропии диссоциации. Энтальпия диссоциации муравьиной кислоты изменяет свой знак в области температур 30 – 35 °C.

Ключевые слова: водные растворы слабых электролитов, удельная электропроводность, муравьиная кислота, термодинамические характеристики диссоциации.

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF DISSOCIATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF FORMIC ACID

Natalia Barbotina, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Svetlana Kozhevnikova, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Tatyana Ponamareva, VNIPIneft, Moscow, Russia.

Based on the results of our own conductometric measurements and published data, the temperature dependence of the degree and dissociation constant of formic acid is analyzed. The Gibbs energy, enthalpy, and entropy of dissociation are calculated. The degree and dissociation constant reach a maximum value in the temperature range of 20-30 °C. A positive Gibbs energy of dissociation increases with temperature, as does a negative entropy of dissociation. The enthalpy of dissociation of formic acid changes its sign in the temperature range of 30 - 35 °C.

Keywords: aqueous solutions of weak electrolytes, electrical conductivity, formic acid, thermodynamic characteristics of dissociation

При повышении температуры константы диссоциации K_d слабых электролитов – водного раствора аммиака, уксусной и муравьиной кислот возрастают в интервале температур 0 – 30°C, достигают своего максимального значения и уменьшаются при дальнейшем повышении температуры. Положение максимума констант диссоциации упомянутых электролитов не зависит от их природы и имеет место в интервале температур 20-30°C [1-3]. Существование максимума на температурных зависимостях констант диссоциации и его независимость на оси температур от природы слабого электролита не находят в настоящее время своего объяснения. Необходимо также анализ температурной зависимости энергии Гиббса, энтальпии и энтропии диссоциации слабых электролитов. Рассмотрению этих вопросов применительно к водным растворам муравьиной кислоты посвящена данная работа.

Водные растворы муравьиной кислоты исследовались кондуктометрическим методом с использованием моста переменного тока Р-5083 в широком интервале концентраций и температур [4-7].

Повышение концентрации муравьиной кислоты в ее водном растворе приводит к резкому снижению молярной электропроводности (ЭП), которое вызвано уменьшением при повышении содержания HCOOH степени диссоциации кислоты, табл.1. В то же время, удельная ЭП водных растворов HCOOH при повышении концентрации кислоты проходит через максимум, который имеет место в концентрированных растворах муравьиной кислоты [6]. Следует отметить, что характер изменения удельной проводимости водных растворов муравьиной кислоты с концентрацией, совпадает с концентрационной зависимостью удельной ЭП растворов сильных электролитов, для которых также характерно наличие экстремума на рассматриваемой зависимости [8-10].

Результаты кондуктометрических исследований разбавленных растворов HCOOH были использованы для определения методом Крауса констант диссоциации K_d муравьиной кислоты [4], которые в пределах погрешности определений согласуются с результатами, приведенными в работах [1-3].

Таблица 1. Степень диссоциации α (%) водных растворов муравьиной кислоты по данным [1]

C, моль/л	Температура, °C						
	0	10	20	30	40	50	60
10^{-4}	70,0	70,1	71,2	71,3	70,8	70,2	69,2
10^{-3}	33,1	33,8	34,1	34,1	33,7	33,2	32,4
10^{-2}	12,0	12,3	12,4	12,4	12,3	12,0	11,7
10^{-1}	3,97	4,07	4,11	4,12	4,06	3,98	3,86

Из приведенных в табл.1 данных следует, что при увеличении температуры степень диссоциации рассматриваемых электролитов, также как и их константа диссоциации, проходит через максимум. При увеличении концентрации отношение степени диссоциации α более разбавленного раствора к α более концентрированного возрастает. В интервале температур 0 – 60°C эти величины не зависят от температуры и составляют для HCOOH: $\alpha(10^{-4}\text{M})/\alpha(10^{-3}\text{M})=2,12$; $\alpha(10^{-3}\text{M})/\alpha(10^{-2}\text{M})=2,76$ и $\alpha(10^{-2}\text{M})/\alpha(10^{-1}\text{M})=3,02$.

Наблюдаемое при увеличении концентрации HCOOH возрастание удельной электропроводности водного раствора слева от максимума вызвано повышением количества ионов, поскольку уменьшение содержания ионов за счет снижения степени диссоциации невелико. В концентрированных растворах муравьиной кислоты наблюдается существенное снижение степени диссоциации. В результате повышение содержания HCOOH не приводит к возрастанию количества ионов, поскольку основная его часть находится в недиссоциированном состоянии. Поэтому удельная ЭП раствора HCOOH начнет уменьшаться с ростом концентрации электролита. Концентрационный максимум удельной ЭП муравьиной кислоты наблюдается при концентрациях 6 – 8 моль/л [6,7]. Концентрация ионов в этой области практически не изменяется, поскольку ее прирост за счет повышения концентрации компенсируется снижением числа ионов из-за уменьшения степени диссоциации.

Расчитанные на основании результатов литературных данных [2,3] значения константы K_d и термодинамических характеристик диссоциации муравьиной кислоты в интервале температур 0 – 200 °C представлены в табл. 2. При повышении температуры константа, также как и степень диссоциации (табл.1) муравьиной кислоты, проходит через максимум. Экстремум на температурных зависимостях α и K_d наблюдается при температуре ~ 30 °C.

В этой области температур, как выше отмечалось, в водных растворах достигают своей максимальной величины K_d и других слабых электролитов. Положение максимума K_d слабых электролитов на оси температур не зависит от их природы. Поэтому можно высказать предположение о том, что существование в области температур ~30°C экстремума K_d связано не со свойствами слабого электролита, а со свойствами воды. Существование в этой области температур

различных аномалий в свойствах воды отмечается в работе [11].

Таблица 2. Термодинамические характеристики диссоциации муравьиной кислоты

t, °C	$K_d \cdot 10^4$	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·K
0	1,554	19,9	5,40	-53,2
5	1,616	20,2	4,52	-56,3
10	1,667	20,5	3,65	-59,4
15	1,707	20,8	2,78	-62,5
20	1,736	21,1	1,90	-65,5
25	1,754	21,4	1,03	-68,4
30	1,761	21,8	0,16	-71,4
35	1,758	22,1	-0,72	-74,2
40	1,745	22,5	-1,59	-77,0
50	1,695	23,3	-3,34	-82,5
60	1,617	24,2	-5,08	-87,8
70	1,519	25,1	-6,83	-93,0
80	1,407	26,0	-8,52	-98,0
90	1,288	27,0	-10,3	-103
100	1,166	28,1	-12,1	-108
110	1,046	29,2	-13,8	-112
120	0,930	30,3	-15,6	-117
130	0,821	31,5	-17,3	-121
140	0,720	32,8	-19,1	-125
150	0,628	34,0	-20,8	-130
160	0,549	35,4	-22,5	-134
170	0,470	36,7	-24,3	-138
180	0,405	38,1	-26,0	-142
190	0,347	39,5	-27,8	-145
200	0,296	41,0	-29,5	-149

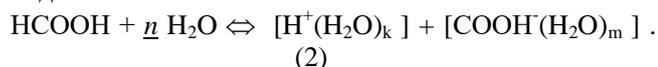
Несмотря на то, что K_d HCOOH при повышении температуры проходит через максимум, энергия Гиббса ΔG° диссоциации увеличивается с ростом температуры во всем исследованном ее интервале. При $t > 30^\circ\text{C}$ константа диссоциации муравьиной кислоты уменьшается с ростом температуры, что казалось бы должно привести к снижению и ΔG° диссоциации HCOOH. Следует, однако, учитывать, что энергия Гиббса диссоциации зависит не только от K_d , но и возрастает прямо пропорционально абсолютной температуре T:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d. \quad (1)$$

В результате, возрастание температуры определяет общий характер изменения энергии Гиббса, компенсируя ее уменьшение, вызванное снижением K_d .

Энтальпия диссоциации ΔH° муравьиной кислоты уменьшается при повышении температуры, табл.2. При $t < 30^\circ\text{C}$ энтальпия диссоциации положительна. Этот факт не требует объяснения,

поскольку разрыв связи в молекуле HCOOH требует затраты энергии. При $t > 30^\circ\text{C}$ энтальпия диссоциации муравьиной кислоты становится отрицательной величиной, причем отрицательная величина ΔH° диссоциации HCOOH увеличивается с ростом температуры, табл.2. Этот факт, так же как и существование отрицательного значения энтропии диссоциации HCOOH (табл.2), требует специального рассмотрения. Отрицательное значение величины ΔS° диссоциации муравьиной кислоты свидетельствует о том, что при диссоциации молекулы HCOOH происходит структурирование раствора в результате гидратации образующихся ионов. Уравнение диссоциации HCOOH, с учетом гидратации образующихся ионов, можно записать в виде:



Описываемый уравнением (2) процесс должен сопровождаться уменьшением энтропии, поскольку в растворе происходит связывание n молекул воды (k - ионом водорода и m - COOH⁻-ионом). Абсолютное значение энтропии ΔS° оказывается достаточно большим (-50 – -200 Дж/моль·К в интервале температур 20 – 200°C). Поэтому определяемая двумя величинами ΔS° и ΔG° величина энтальпии диссоциации ($\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ$) при высоких температурах становится отрицательной, т.е. знак ΔH° определяется энтропийной составляющей ($T\Delta S^\circ$).

В заключение следует отметить, что при повышении температуры ионное произведение воды также проходит через максимум, который наблюдается в области высоких температур [12,13]. В этой же области температур достигает максимума величина предельной высокочастотной ЭП воды [14,15]. Зависимость термодинамических характеристик диссоциации воды от температуры, в частности, энергии Гиббса, энтальпии и энтропии диссоциации совпадает с рассмотренной выше температурной зависимостью термодинамических характеристик диссоциации муравьиной кислоты.

Список литературы

1. Герасимов Я.И. Курс физической химии. М.: Химия. 1963. Т.2. с.461.
2. Bell J.L.S., Wesolowski D.J., Palmer D.A. //J. Solut. Chem. 1993, v.22, p.125.
3. Kim M.H., Kim C.H., Lee H.W., Kim L. //J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996, v.92, p.4951.
4. Барботина Н.Н., Година Е.Н., Щербаков В.В. Термодинамические характеристики диссоциации некоторых ассоциированных электролитов. //Электронный журнал "Исследовано в России. 2000, 107/001224, с.1415-1420. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2000/107.pdf>.
5. Ковалева Т.А., Барботина Н.Н., Щербаков В.В. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость водных растворов муравьиной кислоты. //В сб. «Успехи в химии и химической технологии». М. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2001. Том 15, вып.3, с.63.
6. Понамарева Т.Н., Артемкина Ю.М., Барботина Н.Н., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных водных растворов муравьиной, уксусной и пропионовой кислот. //В сборнике: Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ. Сборник научных трудов. Москва, 2008. С. 91-98.
7. Щербаков В.В., Барботина Н.Н., Понамарёва Т.Н. Закономерность изменения электропроводности концентрированных бинарных водных растворов муравьиной и уксусной кислот и термального раствора вода-муравьиная кислота-уксусная кислота. //Электрохимия. 2009. Т. 45. № 8. С. 989-992.
8. Валяшко В.М., Иванов А.А. О максимуме на изотермах удельной электропроводности в системах вода – электролит. // Журнал неорганической химии. 1979. Т. 24. № 10. С. 2752 – 2759.
9. Щербаков В.В. Закономерности электропроводности концентрированных водных растворов сильных электролитов //Электрохимия. 2009. Т. 45. № 11. С. 1394-1397.
10. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Ермаков В.И. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей. М.: –Saarbrucken, Palmarium Academic Publishing, 2012. -125 с.
11. Зацепина Г.В. Физические свойства и структура воды. М. Изд-во МГУ. 1987 г. -172 с.
12. Uematsu M., Franck E.U. //J. Phys. Chem. Ref. Data. -1980, v.9, p.1291.
13. Shcherbakov V.V., Vorob'ev A.F. Thermodynamics of dissociation of water. //VII International Conference "The problems of solvation and complex formation in solution". Abstracts. June 29 –July 2, 1998. Ivanovo, Russia, p.197.
14. Щербаков В.В. Использование предельной высокочастотной электропроводности для описания зависимости удельной электропроводности водных растворов I-I электролитов от концентрации и температуры //Электрохимия. 1992. Т. 28. № 2. С. 210 – 216.
15. Щербаков В.В. К вопросу о дисперсии электропроводности растворов электролитов //Электрохимия. 1996. Т. 32. № 5. С. 627 – 630.

УДК 543.545.2

Павлова О.В., Калистратова А.В., Офицеров Е.Н.

К ПРОБЛЕМЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКВАЛЕНА В МАСЛЕ РАСТЕНИЙ РОДА *AMARANTHUS* И ПРОДУКТАХ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ

Павлова Ольга Валерьевна, аспирант 4 курса кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов
Калистратова Антонида Владимировна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов
Офицеров Евгений Николаевич, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов; e-mail: *ofitser@mail.ru*

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

Масло амаранта является ключевым источником для получения сквалена, интересного с точки зрения использования в лекарственных и косметических средствах. Метод тонкослойной хроматографии подходит для экспресс-идентификации сквалена и может быть рекомендован для рутинного анализа в различных видах продукции его переработки.

Ключевые слова: сквален, амарантовое масло, тонкослойная хроматография (ТСХ), количественное и качественное определение, стандартизация метода.

ON THE PROBLEM OF DETERMINING SQUALENE IN THE OIL OF PLANTS OF THE GENUS *AMARANTHUS* AND THE PRODUCTS OF ITS TRANSFORMATION

Pavlova Olga Valerevna, Kalistratova Antonida Vladimirovna, Ofitserov Evgeniy Nikolaevich

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

Amaranth oil is a key source for squalene which is used as a component for drugs and cosmetics. The thin-layer chromatography is a suitable express-method for squalene determination. This method can be recommended for routine analysis in various types of amaranth oil by products.

Keywords: squalene, amaranth oil, thin-layer chromatography (TLC), quantitative and qualitative determination, standardization of the method.

Введение

Амарантовое масло, получаемое из семян растений рода *Amaranthus*, является перспективным и ключевым источником для получения сквалена (рис. 1) – природного соединения тритерпенового ряда, обладающего широким спектром биологической активности. Сквален используют как биологически активную добавку к пище, компонент лекарственных средств, в косметике и в составе вакцин в качестве адьюванта вместо токсичного гидроксида алюминия. На его основе разрабатываются невирусные векторы для генной терапии и целый ряд новых инновационных лекарственных средств против рака и тяжелых вирусных заболеваний. Гидрированное производное сквалена – сквалан используется в качестве лубриканта или смазочных масел для всех вращающихся частей компьютеров, ноутбуков, а также в ГЖХ в качестве фазы.

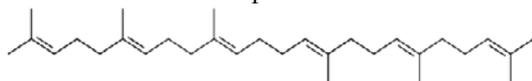


Рис. 1. Структурная формула сквалена

Растительные источники сквалена, такие как оливковое, подсолнечное, рапсовое и соевое масла содержат его в небольшом количестве, менее 0,5%, а добыча сквалена из животного источника – масла печени глубоководных акул [1] – стремительно сокращается, из-за мер по защите морских животных и угрозе высокого содержания тяжелых металлов и пестицидов в конечном продукте. Альтернативным источником сквалена, который не требует больших

затрат, является масло амаранта, в котором содержание сквалена, в зависимости от вида или сорта, составляет от 2,4 до 15,0 %. На данный момент многие компании в России активно занимаются получением масла амаранта (ООО «Русская олива», ООО Концерн «ОИТ», ООО «Агроолеум», ООО «Лакшми Энтепрайзис» и др.), что говорит о достаточном количестве субстанции для получения сквалена. Но при разработке технологии его выделения из масла амаранта мы столкнулись с проблемой отсутствия простого и доступного экспресс метода количественного и качественного определения содержания сквалена как в сырье, так и в готовой продукции, а так же оценки качества сырья в фермерских хозяйствах и агропромышленных холдингах.

Существующие методы идентификации сквалена (ВЭЖХ и ГХ) в масле амаранта не подходят для рутинного использования из-за достаточно высокой стоимости оборудования и расходных материалов, в том числе дорогостоящих растворителей высокой степени очистки. Поэтому нами разработан экспресс-метод качественного и количественного анализа сквалена в масле амаранта с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) (восходящим способом на пластинках с силикагелем) с применением компьютерного анализа пятен хроматограмм в программе 7Form. Программа разработана на базе РХТУ им. Менделеева, расчет концентрации производится на основании определения площади пятна.

Качественный анализ сквалена

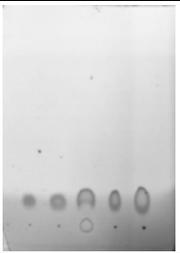
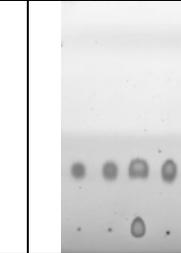
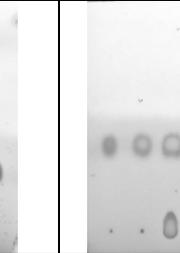
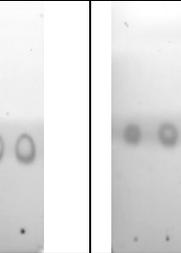
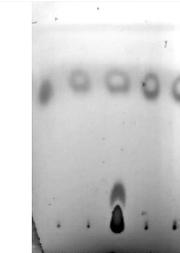
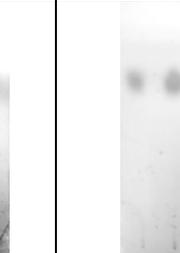
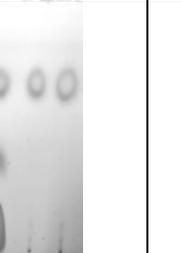
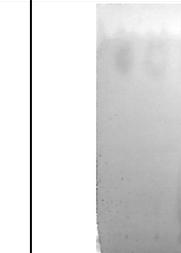
Анализ сквалена проводили на пластинах с силикагелем марки Sorbfil. Они хорошо подходят для проведения стандартных анализов, обеспечивают воспроизводимость и пятна долго не выцветают.

С целью подбора оптимального элюента на первом этапе нами было проведено сравнение растворителей и их смесей для элюирования раствора масла. Описанное ранее использование смеси гептана и бензола для определения сквалена в амарантовом масле в соотношении 9:1 [2] не подходит для ежедневного рутинного анализа из-за высокой токсичности бензола. Сравнительный анализ таких элюентов как гептан, хлороформ и смесь гексан:этилацетат не показали должных

результатов с точки зрения разделения веществ. При подборе элюирующей системы использовались: гексан; гексан:хлороформ (10:1); гексан:хлороформ (7:1); гексан:хлороформ (5:1); гексан:хлороформ (3:1); гексан:хлороформ (2:1); гексан:хлороформ (1:1); гексан:хлороформ (1:2); гексан:хлороформ (1:3) (таблица 1).

Для каждой системы было проведено не менее 3 экспериментов, на основании которых рассчитаны средние показатели R_f сквалена, оптимальное значение которого должно быть от 0,3 до 0,7; число теоретических тарелок (N), высота теоретической тарелки (H) и фактор удерживания или коэффициент емкости (K).

Таблица 1. Пример хроматограмм и хроматографические параметры сквалена в различных элюирующих системах

Элюент	Гексан	Гексан : Хлороформ (10 : 1)	Гексан : Хлороформ (7 : 1)	Гексан : Хлороформ (5 : 1)	Гексан : Хлороформ (3 : 1)
Хрома- тограмма					
Обозна- чение (слева- направо)	Стандартные растворы сквалена 1 – 0,85 мг/мл; 2 – 1,70 мг/мл; 4 – 4,25 мг/мл; 5 – 8,49 мг/мл 3 – раствор масла амаранта в гексан: хлороформ (10:1), разбавленный в 10 раз				
R_f	0,13 ± 0,005	0,23 ± 0,010	0,30 ± 0,005	0,45 ± 0,008	0,48 ± 0,007
K	6,69	3,35	2,33	1,22	1,08
N	11,11	92,99	136,11	238,04	348,44
H , мм	0,054	0,015	0,013	0,011	0,008
Элюент	Гексан : Хлороформ (2 : 1)	Гексан : хлороформ (1 : 1)	Гексан : хлороформ (1 : 2)	Гексан : хлороформ (1 : 3)	
Хрома- тограмма					
Обозначение (слева- направо)	Стандартные растворы сквалена 1 – 0,85 мг/мл; 2 – 1,70 мг/мл; 4 – 4,25 мг/мл; 5 – 8,49 мг/мл 3 – раствор масла амаранта в гексан: хлороформ (10:1), разбавленный в 10 раз				
R_f	0,70 ± 0,010	0,83 ± 0,006	0,82 ± 0,010	0,89 ± 0,007	
K	0,43	0,21	0,22	0,12	
N	522,45	324,00	292,10	236,69	
H , мм	0,008	0,014	0,016	0,021	

Использование в качестве элюентов смесей гексан:хлороформ в соотношении 7:1, 5:1, 3:1 и 2:1 обеспечивает оптимальное значение R_f сквалена на хроматограмме. Максимальные значения числа теоретических тарелок (N) среди представленных хроматограмм получены для систем гексан:хлороформ 3:1 и 1:1, а минимальные значения высоты теоретической тарелки (H) для систем гексан:хлороформ 3:1 и 2:1.

Линейные изотермы сорбции сквалена характерны только для систем 5:1, 3:1 и 2:1, так как для данных систем зоны хроматографирования имели округлую форму.

По совокупности всех рассмотренных характеристик оптимальный состав элюента для качественного анализа сквалена в масле амаранта методом ТСХ – это смесь гексан:хлороформ в соотношении 3:1.

В качестве детектирующего реагента выбран йод и 5%-ый метанольный раствор фосфорномолибденовой кислоты. Йод является специфическим реагентом на непредельные углеводороды, к классу которого относится сквален. Для фиксации пятен на продолжительный период времени был использован 5%-ый метанольный раствор фосфорномолибденовой кислоты взамен ранее описанного в литературе 5%-ого этанольного раствора фосфорномолибденовой кислоты [2] из-за его способности быстрее испаряться с поверхности и тем самым меньше влиять на размытие хроматографических зон, что необходимо для количественной обработки пятен.

Количественный анализ сквалена.

Для количественного анализа сквалена в масле амаранта методом ТСХ нами был выбран метод абсолютной градуировки. В работе Дейнеки с соавт. [3] при построении калибровочных кривых использовалась площадь пятна. Однако, распределение вещества по площади пятна нелинейно: в центре концентрация вещества выше, чем по краям. Поэтому в зависимости концентрации от площади пятна не должно быть линейности. В связи с этим для построения калибровочного графика мы использовали логарифмическую зависимость концентрации сквалена от площади его пятна на хроматограмме. В качестве стандартных растворов использовали раствор сквалена в смеси гексан:хлороформ (10:1) в диапазоне концентраций от 0,01 мг/мл до 100 мг/мл с шагом 10 или 2. Количество повторностей не менее 3. На рисунке 2 приведен пример калибровочной хроматограммы, где содержание стандартного раствора сквалена составляет: 84,94 мг/мл; 8,49 мг/мл; 4,25 мг/мл; 1,70 мг/мл; 0,85 мг/мл.

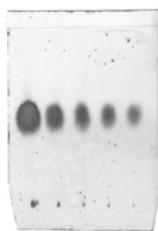


Рис. 2. Пример калибровочной хроматограммы (растворитель гексан:хлороформ 3:1)

Стандартизация нанесения проб и проведение анализа.

При использовании традиционного метода стандартизации путем нанесения линии старта на пластину, наблюдается деформация тонкого слоя сорбента, тем самым искажаются условия элюирования. Кроме того, использование автосемплеров (САМАГ, IATROSCAN МК-6S) не подходит для 1-2 проб.

Для стандартизации нанесения проб был разработан шаблон из оргстекла, который позволял в аутентичных условиях наносить дозированные пробы в определенные места пластины без искажения результатов с помощью хроматографического шприца на 1 мкл.

Заключение

Наиболее подходящие растворители для идентификации сквалена в масле амаранта – смесь гексан:хлороформ (3:1). Чувствительность разработанного метода составляет до 0,01 мг/мл сквалена. Процесс хроматографирования лучше всего проводить на пластинах марки Sorbfil. В качестве детектирующего реагента подходит йод, для фиксации пятен на долгий период времени – 5%-ый метанольный раствор фосфорномолибденовой кислоты.

Разработанный метод и полученные данные по качественному и количественному определению сквалена в масле амаранта с помощью тонкослойной хроматографии может быть рекомендован для использования при промышленном производстве амарантового масла и для проведения рутинного анализа для определения сквалена в различных видах продукции.

Список литературы

1. Popa O., Văbeanu N., Popa I. Methods for Obtaining and Determination of Squalene from Natural Sources // Biomed Res. Int. - 2015. - Vol. 2015 – P. 1 – 16.
2. Н.Я.Мокшина, А.А. Назарова, В.Ф. Селеменев, Е.Ф.Сафонова. Выбор оптимальных параметров определения сквалена методом хроматографии в тонком слое.// Аналитика и контроль. – 2006 – Т.10 – выпуск 1 – С. 17 – 19.
3. Дейнека Л.А. et al. Определение сквалена в семенах некоторых растений семейства Amaranthaceae // Химия растительного сырья. – 2008. – № 4. – С. 69 –74.
4. Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. Ч. 2. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 624 с.
5. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. – М.: Мир, 1971. –220 с.
6. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. – М.: Мир, 1984. –
7. Marcus Y., Hefter G. Ionic partial molar heat capacities in non-aqueous solvents // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1996. – V. 92. – P. 757-761.
8. Marcus Y., Hefter G. Standard partial molar volumes of electrolytes and ions in nonaqueous solvents // Chem. Rev. –2004. – V. 104. –P. 3405-3452.
9. Marcus Y. Ion solvation. – Chichester etc.: Wiley, 1985. –306 p.
10. Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М. Теплоемкость ионов в неводных растворах //Ж. физ. химии. –1999. – Т.73, №12. – С. 2154-2159.
11. Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. Современные проблемы химии растворов.– М.: Наука, 1986.
12. Крестов Г.А., Новосёлов Н.П., Перельгин И.С., Колкер А.М., Сафонова Л.П., Овчинникова В.Д., Тростин В.Н. –Ионная сольватация.– М.: Наука, 1987. – 320 с.
13. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно–термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова.– М.: Наука, 1998. – 247 с.

УДК 544.478.1

Бровко Р.В., Григорьев М.Е.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ГИДРИРОВАНИЯ КСИЛОЗЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ Ru-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

Бровко Роман Викторович, магистр 2 года обучения на кафедре БХС

Григорьев Максим Евгеньевич, к.х.н., доцент кафедры БХС, e-mail: GE.Max2015@yandex.ru
Тверской государственной технической университет, Тверь, Россия

В статье представлены данные о каталитической активности Ru-содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола (3% Ru/СПС MN 100) в процессе гидрирования ксилозы до ксилита осуществленном в каталитическом реакторе проточного типа. Приведены данные по влиянию температуры на конверсию субстрата (ксилозы) и селективность процесса каталитического гидрирования. Установлено, что с повышением температуры проведения процесса происходит уменьшение селективности. Использованный в работе катализатор был охарактеризован с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота.

Ключевые слова: катализатор, рутений, сверхсшитый полистирол, ксилит, конверсия ксилозы, гидрирование, температурный фактор

INFLUENCE OF THE TEMPERATURE ON XYLOSE HYDROGENATION USING Ru-CONTAINING CATALYST ON THE BASIS OF HYPER-CROSSLINKED POLYSTYRENE

Brovko Roman Viktorovich, master of student at the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization
Maxim Grigoriev, Ph. D., associate Professor of the BCS Department, e-mail: GE.Max2015@yandex.ru
Tver state technical University, Tver, Russia

The data on catalytic activity of Ru-containing catalyst based on hyper-crosslinked polystyrene (3% Ru/HPS MN 100) in the process of xylose hydrogenation to xylitol, which was carried out in a flow-type catalytic reactor, are presented. The data on the influence of temperature on the substrate (xylose) conversion and selectivity of catalytic hydrogenation process are presented. It was found that the increase in the process temperature results to the decrease of selectivity. The catalyst used in this work was characterized by the method of low-temperature nitrogen physisorption.

Keywords: catalyst, ruthenium, hyper-crosslinked polystyrene, xylitol, xylose conversion, hydrogenation, temperature factor

К промышленно значимым химическим процессам можно отнести каталитическое гидрирование, с помощью которого получают крупнотоннажные продукты. Одним из таких продуктов являются полиолы, получаемые на сегодняшний день каталитическим гидрированием различных углеводов [1 – 5]. Они широко используются в пищевой и химической отраслях промышленности. Полиолы, например ксилит, входят в состав пищевых продуктов, косметических изделий, из них синтезируют различные химические соединения (низкомолекулярные гликоли, нитросорбит, синтетические смолы и др.). В связи с этим, актуальным является изучение различных факторов, например температурного фактора, на процесс каталитического гидрирования, влияние их на конверсию субстрата и селективность, на свойства катализатора.

В данной работе был использован Ru-содержащий катализатор на основе сверхсшитого полистирола – полимера, содержащего аминогруппы (3% Ru/СПС MN 100). Аминогруппы сшитого

полистирола способствуют большей гидрофильности полимера, что существенно при нанесении Ru-содержащего прекурсора и формирования каталитически активных металлосодержащих частиц. Применение рутения в качестве активного металла обусловлено его большей активностью и стойкостью в реакционных средах с различным значением pH по сравнению с никелем.

Синтезированный 3% Ru/СПС MN 100 был использован для каталитического гидрирования ксилозы до целевого продукта – ксилита. Процесс проводился в трубчатом реакторе (реактор проточного типа) заполненном шарикообразными гранулами твердого катализатора в непрерывном режиме обогрев реактора осуществлялся теплоносителем подаваемым в рубашку реактора. Применение непрерывного режима проведение процесс каталитического гидрирования не только приближает сам процесс к его промышленному осуществлению, но и дает возможность исследовать различные характеристики катализатора, например подверженность к спеканию (физической

деактивации катализатора), возможность продолжительной работы катализатора без потери активности (стабильность катализатора), химическая «стойкость» каталитически активных металлосодержащих частиц к действию реакционной среды – отсутствие процесса личинга (химическая дезактивация катализатора). Немаловажную роль во всех этих процессах играет температурный режим проведения процесса гидрирования – температурный фактор.

В работе было исследовано влияние температурного фактора на конверсию субстрата – ксилозы и селективность процесса, а также на адсорбционные характеристики катализатора 3% Ru/СПС MN 100. Эксперименты проводились при следующих условиях: начальная концентрация ксилозы 0,1 моль/л, давление на входе реактор около 20 бар, на выходе 10 бар, скорость потока водного раствора субстрата 1 мл/мин, расход водорода 10 млн/мин (млн – нормальные миллилитры), температура варьировали от 103 до 120 °С. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние температуры на конверсию субстрата и селективность процесса каталитического гидрирования ксилозы

Температура, °С	Конверсия ксилозы, %	Селективность процесса, %
103	82	96
110	97	95
120	99	91

Как видно из таблицы 1, с повышением температуры происходит увеличение конверсии ксилозы, что характерно для большинства реакций гидрирования. Однако, повышение температура негативно сказывается на селективности процесса, что может быть связано с увеличением скорости побочных реакций [6].

Температурный фактор оказывает влияние не только на сам процесс каталитического

гидрирования ксилозы, но и на используемы Ru-содержащий катализатор. Для выяснения этого влияния на адсорбционные характеристики 3% Ru/СПС MN 100 был использован метод низкотемпературной адсорбции азота. Определение удельной поверхности и пористости осуществлялось на приборах:

1. Анализатор площади поверхности и распределения пор по размерам: BECMAN COULTER™ SA 3100™ (COULTER CORPORATION, Miami, Florida);

2. Прибор подготовки образцов: BECMAN COULTER™ SA-PREP™ (COULTER CORPORATION, Miami, Florida).

Образец помещается в кварцевую предварительно взвешенную кювету, которая устанавливается в прибор подготовки образца SA-PREP™. Параметры пробоподготовки: температура 120 °С; газ азот; время подготовки 60 мин. После завершения пробоподготовки кювета охлаждается и взвешивается, а затем переносится в аналитический порт прибора BECMAN COULTER™ SA 3100™.

В ходе анализа были получены изотермы исходного 3% Ru/СПС MN 100 и 3% Ru/СПС MN 100 после проведения эксперимента по варьированию температуры, которые представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1 для изотерм обоих катализаторов характерно наличие петли гистерезиса. Изотермы относятся к IV типу, который типичен для неорганических оксидов и твердых тел с мезопористой структурой. Для изотерм IV типа наличие петли гистерезиса связано в основном с капиллярной конденсацией паров азота, при этом наличие мезопор приводит к увеличению адсорбции азота. С использованием метода низкотемпературной адсорбции азота была получена зависимость объема пор от их диаметра, которая представлена на рисунке 2.

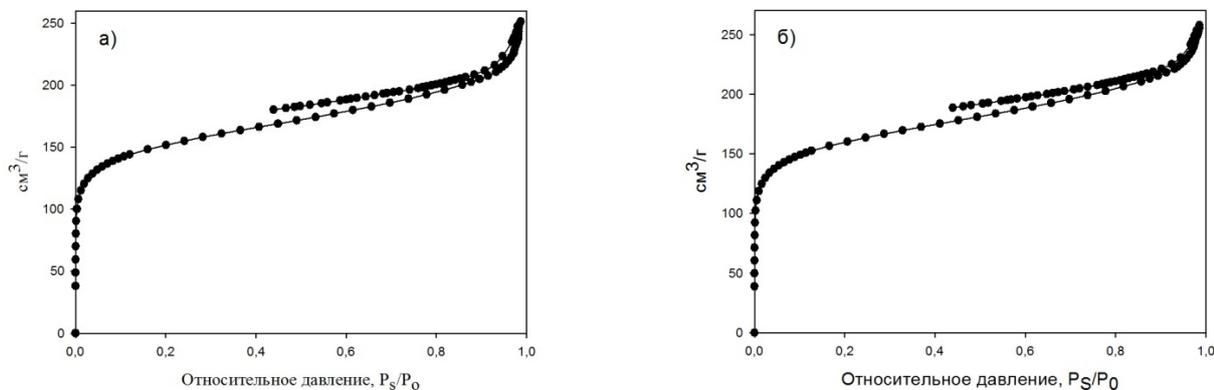


Рисунок 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота исходного катализатора а) и после проведения эксперимента б)

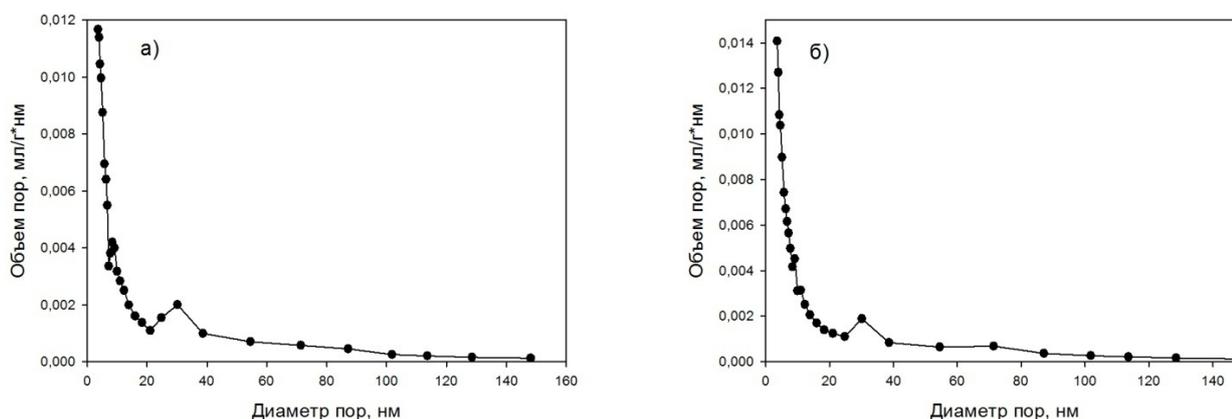


Рисунок 2. Зависимость объема пор от диаметра пор для исходного катализатора а) и после проведения эксперимента б)

Из рисунка 2 видно, после проведения экспериментов по варьированию температуры происходит незначительное увеличение объема пор от 0,012 до 0,014 мл/г·нм при неизменном диаметре пор (3,6 нм), что возможно объяснить процессом взаимодействия между собой Ru-содержащих частиц активной фазы катализатора, а также вымыванием непрореагировавшего прекурсора при синтезе катализатора или плохо удержанной в порах активной фазы, что может происходить при «приработке» катализатора. Естественно, что при этом должно происходить увеличение удельной площади поверхности катализатора.

Полученные значения удельной площади поверхности катализаторов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Удельные площади поверхности исходного катализатора и после проведения эксперимента, а также удельная площадь поверхности микропор

Катализатор 3% Ru/СПС MN 100	Удельная площадь, м ² /г		
	по модели Лэнгмюра	по модели БЭТ	микропор по модели t- Plot
исходный	595	527	408
после эксперимента	619	550	428

По представленным данным таблицы 2 видно, что удельная площадь поверхности катализатора после эксперимента, а также микропор увеличилась в среднем на 4 – 5% от значения исходного катализатора (увеличение объема пор на 16,7% при диаметре 3,6 нм). Данные показатели позволяют предположить, что увеличение температуры проведения процесса гидрирования способствует незначительному улучшению адсорбционных характеристик катализатора 3% Ru/СПС MN 100.

В заключение следует отметить, что главной характеристикой катализатора все же является, не его адсорбционные свойства, а высокая активность и

стабильность. На активность катализатора, конверсию субстрата и селективность процесса гидрирования влияет много факторов и в первую очередь температура. Если с увеличением температуры происходит снижение селективности процесса, то этого можно избежать путем увеличения давления, при котором проводится реакция (в разумных пределах). Не высокая температура в свою очередь способствует уменьшению процесса физической дезактивации катализатора, хотя и оказывает отрицательное воздействие на скорость большинства реакций гидрирования.

Работа была выполнена в рамках проекта 19-08-00419 финансируемого РФФИ.

Список литературы

1. Bär A. Sugaralcohols: xylitol // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2003. – P.34.
2. Mikkola J., Vainio H., Salmi T., Sjöholm R., Ollonqvist T., Vayrynen J. Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol // Applied Catalysis A: General. – 2000. - №196. – P.143-155.
3. Zhang J., Wu S., Liu Y., Li B. Hydrogenation of glucose over reduced Ni/Cu/Al hydrotalcite precursors // Catalysis Communications. – 2013. – P. 23-26.
4. Víctor Alberto Sifontes Herrera Hydrogenation of L-arabinose, D-galactose, D-maltose and L-rhamnose // Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering Åbo Akademi University. – 2012. – P.97.
5. Haibin Jiang, Shuliang Lu, Xiaohong Zhang, Wei Dai and Jinliang Qiao Polymer-Supported Raney Nickel Catalysts for Sustainable Reduction Reactions. // Molecules. – 2016. – V. 21. – P. 833.
6. J. Mikkola, H. Vainio, T. Salmi, R. Sjöholm, T. Ollonqvist, J. Vayrynen Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol // Applied Catalysis A: General. – 2000. – №196 – P. 143 – 155.

УДК 544.015.22

Иванова Д.Д., Киенская К.И., Курьяков В.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ *n*-НОНАДЕКАНА (C₁₉H₄₀) В ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**Иванова Дарья Дмитриевна**, обучающаяся факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;

e-mail: ivanovad.97@mail.ru

Киенская Карина Игоревна, доцент кафедры технологии химико-фармацевтических и косметических средств, кандидат химических наук;

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Курьяков Владимир Николаевич*, старший научный сотрудник института проблем нефти и газа РАН, кандидат физико-математических наук;

*Институт проблем нефти и газа РАН. 119333, Москва, Россия, ул. Губкина, д.3

*В статье приводятся результаты исследований фазового поведения *n*-нонадекана, представленного в виде водной дисперсии методом динамического и статического рассеяния света. Оптическим методом определены температуры фазовых переходов (плавление, кристаллизация, ротаторные фазы) *n*-нонадекана и проведено сравнение этих данных с данными, опубликованными другими авторами.***Ключевые слова:** эмульсия, дисперсия, парафин, наонадекан, динамическое рассеяние светаSTUDY OF THE PHASE BEHAVIOR OF *n*-NONADECAN (C₁₉H₄₀) IN A WATER DISPERSION BY AN OPTICAL METHOD

Ivanova Daria Dmitrievna, Kienskaya Karina Igorevna, *Kuryakov Vladimir Nikolaevich

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

*Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

*The article presents the results of studies of the phase behavior of *n*-nonadecane, presented in the form of a water dispersion by the method of dynamic and static light scattering. The temperatures of phase transitions (melting, crystallization, rotator phases) of *n*-nonadecane were determined by the optical method and these data were compared with data published by other authors.***Keywords:** Emulsion, dispersion, paraffin, nonadecane, dynamic light scattering.**Введение**

Эмульсии используются во многих химических отраслях промышленности. В сельскохозяйственной промышленности эмульсии используются в качестве средств доставки инсектицидов, фунгицидов и пестицидов. В косметике эмульсии являются средством доставки активного вещества для ухода за волосами и кожей [1]. Одним из перспективных применений именно эмульсий парафина является использование их в качестве так называемых материалов с изменяющимся фазовым состоянием (*Phase change material, PCM*) [2]. В настоящее время *PCM*-материалы широко используются в солнечной энергетике, строительной технологии «Умный дом», текстильной промышленности и других. *PCM*-материалы могут накапливать или выделять дополнительную тепловую энергию в виде скрытой теплоты фазового перехода. Также парафиновые эмульсии используются для обработки древесных поверхностей, в частности при производстве древесно-стружечных плит (ДСП), для улучшения их водостойкость [3]. Еще одно применение парафиновых эмульсии - борьба с инфекцией сельскохозяйственных растений грибковыми патогенами [4].

В данной работе объектом исследования является водная дисперсия (эмульсия при температуре выше температуры плавления) *n*-алкана

C₁₉H₄₀. Особенностью *n*-алканов с *C*>17 является наличие у таких *n*-алканов квазикристаллических фаз, называемых ротаторными фазами [5].

Экспериментальная часть

Для приготовления образцов для данного исследования использовался *n*-нонадекан (Acros Organics, чистота не хуже 99%), и дистиллированная вода для медицинских инъекций (Солофарм, Россия). Поверхностно-активные вещества (ПАВ) при приготовлении эмульсий не использовались. Для получения образцов дисперсий *n*-алкана в воде использовался ультразвуковой диспергатор модели UZDN-A (Россия, 22 кГц, 75 Вт) с погружным титановым преобразователем. Измерения методом динамического и статического рассеяния света были выполнены на оборудовании Photocor Compact-Z (Photocor, Россия) в разбавленных образцах. Измерения проводились в герметично закрытом стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Цикл одного измерения включал нагревание от температуры, при которой наонадекан находится в кристаллическом состоянии, до температуры, при которой наонадекан находится в жидком состоянии, а затем снова образец охлаждался до начальной температуры. Подробнее методика приготовления образцов и проведение измерений описаны в работах [6-8].

Результаты и их обсуждение

Для образца водной дисперсии $C_{19}H_{40}$ было проведено несколько циклов измерений температурной зависимости интенсивности рассеянного света в интервале температур от 5 до 40 °С при нагреве и охлаждении. Шаг изменения температуры 0,1 °С, а скорость 6 °С в час. Характерный вид такой температурной зависимости интенсивности рассеянного света измеренной на водной дисперсии $C_{19}H_{40}$ представлен на Рисунке 1. Скачки интенсивности разделяют области фазовых состояний *n*-алкана в дисперсии. При изменении фазового состояния частиц *n*-алкана в дисперсии происходит изменение их показателя преломления, что является одной из причин изменений в измеряемой на таком образце интенсивности рассеянного света. Изменение размера частиц, связанное с изменением плотности *n*-алкана при фазовых переходах, по оценкам авторов, может давать вклад в изменение интенсивности рассеяния около 3-5%. Изменение интенсивности рассеянного света на исследуемых дисперсиях, в основном, определяются изменением показателя преломления частиц в дисперсии при фазовых переходах в них. На Рисунке 1а при нагреве можно выделить следующие температурные области: А-В – кристаллическая фаза, В-В – фазовый переход в ротаторную фазу, В-Г – ротаторная фаза RI, Г-Д – фазовый переход из ротаторной фазы в жидкое состояние, Д-Е – область жидкой фазы. При охлаждении: Ж-Е – жидкая фаза, Е-В – ротаторная фаза RI, Б-А – кристаллическая фаза.

Радиус частиц дисперсии, измеренный методом динамического рассеяния света, в пределах точности измерений, не менялся при нагреве и охлаждении и был равен 89 ± 12 нм.

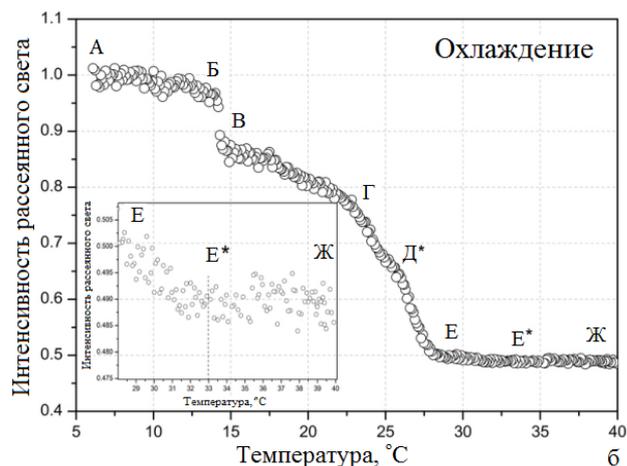
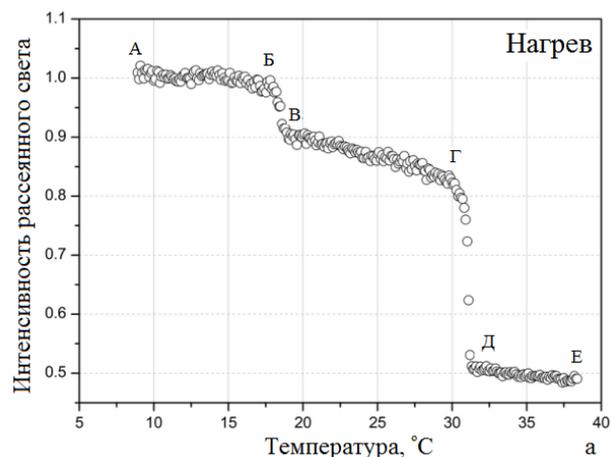


Рисунок 1. Температурная зависимость нормированной интенсивности рассеянного света водной дисперсии *n*-нонадекана а – при нагреве, б - при охлаждении

Температуры фазовых переходов, определенные из анализа температурных зависимостей интенсивности рассеянного света, а также опубликованные данные других авторов представлены на Таблице 1.

Таблица 1. Температуры фазового перехода нонадекана из различных источников

$T_{кр.ф.-рот.ф.},$ °С	$T_{рот.ф.-ж.ф.},$ °С	$T_{ж.ф.-рот.ф.},$ °С	$T_{рот.ф.-кр.ф.},$ °С	Метод измерения температур фазовых переходов	Источник
$22,8 \pm 0,1$	$32,1 \pm 0,1$	-	$22,0 \pm 0,1$	ДСК в объеме	[5]
$22,6 \pm 0,1$	$31,8 \pm 0,1$	$31,8 \pm 0,1$	$18,5 \pm 0,1$	ДСК в эмульсии (5мкм)	[9]
-	$31,4 \pm 0,1$	-	$22,0 \pm 0,1$	ДСК в объеме	[10]
$23,1 \pm 0,1$	$33 \pm 0,1$	$27,0 \pm 0,1$	$18,5 \pm 0,1$	Терагерцевая спектроскопия в объеме	[11]
$16,0 \pm 0,1$	$31,0 \pm 0,1$	$27,6 \pm 0,1$	$20,3 \pm 0,1$	ДСК в микрокапсулах (5мкм)	[12]
-	$31,9 \pm 0,1$	-	$22,5 \pm 0,1$	Быстрая ДСК в нанопорах оксида алюминия 50 нм	[13]
-	$33,7 \pm 0,1$	-	$24,1 \pm 0,1$	Быстрая ДСК в объеме	[13]
$22,00 \pm 0,12$	$31,23 \pm 0,08$	$31,03 \pm 0,10$	$19,26 \pm 0,12$	ДСК в микрокапсулах (5-15 мкм)	[14]
$22,34 \pm 0,10$	$31,08 \pm 0,13$	$31,45 \pm 0,13$	$21,30 \pm 0,11$	ДСК в объеме	[14]
$23,87 \pm 0,01$	$33,63 \pm 0,01$	$29,86 \pm 0,01$	$20,67 \pm 0,01$	ДСК в объеме	[15]
$18,5 \pm 0,4$	$31,1 \pm 0,1$	$27,7 \pm 0,9$	$14,5 \pm 0,1$	Динамическое рассеяние света	Данная работа

В данной работе оптическим методом для *n*-нонадекана, представленного в виде водной дисперсии определены температуры фазовых переходов плавления, кристаллизации и ротаторных фаз. Проведено сопоставление полученных данных с опубликованными данными других авторов, полученными при помощи других экспериментальных методов. Показано хорошее совпадение результатов данной работы с результатами других авторов. На температуры фазовых переходов так же влияет форма *n*-нонадекана, так температуры, измеренные в объеме всегда несколько выше, чем для образца находящегося в эмульсии или микрокапсулированного. Так как в данной работе представлены нанодисперсии, то это объясняет, что данные полученные методом динамического и статического рассеяния света несколько ниже чем для других систем.

Предложенный авторами оптический метод определения температур фазовых переходов может быть применен, например, в нефтегазовой отрасли [16]. Знание температур фазовых переходов нефтяных парафинов является важной информацией для выбора технологий добычи, транспортировки и переработки нефтяных систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-80007.

Список литературы

- Feng J, Chen Q, Wu X, Jafari SM, McClements DJ. Formulation of oil-in-water emulsions for pesticide applications: impact of surfactant type and concentration on physical stability / *Environ Sci Pollut Res Int*. 2018, V. 25(22) P. 21742-21751.
- Huang L., Pollerberg C., Doetsch C., Paraffin in Water Emulsion as heat transfer and storage medium, Fraunhofer Institute for Environmental, Safety, and Energy Technology UMSICHT, Germany, 2014
- Артамонов А., Применение гидрофобизирующих составов для водо- и грязеоталкивающей пропитки текстильных изделий на предприятиях химической чистки / Современная Химчистка и Прачечная P. 14-19
- Fefer M., Liu J., Paraffinic oil-in-water emulsions for controlling infection of crop plants by fungal pathogens / pat. CA2836819A1, US Suncor Energy Inc 2011-06-03
- E. B. Sirota, D. M. Singer, Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes, *The Journal of Chemical Physics* 101 (12) (1994) 10873–10882
- Xie et al, Crystallization Behaviors of *n*-Nonadecane in Confined Space: Observation of Metastable / *J. Phys. Chem. B*, 2006, V.110, P.14279-14282
- Иванова Д.Д., Киенская К.И., Курьяков В.Н., Изучение зависимости дзета-потенциала от pH системы для дисперсий *n*-аканов C23H48 И C28H58 / *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII, № 3 (213)*. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019, С. 56
- Иванова Д.Д., Киенская К.И., Курьяков В.Н. Исследования фазовых переходов в эмульсиях индивидуальных парафинов C19H40 и C23H58 и их смесях // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 4 (185)*. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 98 с – 88 с.
- H. Kraack, E. B. Sirota, M. Deutsch, Measurements of homogeneous nucleation in normal-alkanes, *The Journal of Chemical Physics* 112 (15) (2000) 6873–6885
- T. Tanno et al. Terahertz spectroscopic study on order–disorder phase transition of nonadecane / *Chemical Physics*, 2015, V.461, P. 25–28
- C. Velez et al., Thermal properties of *n*-pentadecane, *n*-heptadecane and *n*-nonadecane in the solid/liquid phase change region / *International Journal of Thermal Sciences* 94, 2015 P.139-146
- D. Cholakova, Z. Valkova, S. Tcholakova, N. Denkov, S. K. Smoukov, “Self-Shaping” of Multicomponent Drops / *LANGMUIR*, 2017, V.33(23) P. 5696–5706
- M. R. Pallaka et al., Melting behavior of *n*-alkanes in anodic aluminum oxide (AAO) nanopores using Flash differential scanning calorimetry / *Thermochimica Acta*, 2018, V.663 P. 157–164
- Sarı, A., Alkan, C., Biçer, A., Altuntaş, A., & Bilgin, C. 2014. Micro/nanoencapsulated *n*-nonadecane with poly(methyl methacrylate) shell for thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*, 2014 V.86, P. 614–621.
- Li, H., Liu, X., & Fang, G. Preparation and characteristics of *n*-nonadecane/cement composites as thermal energy storage materials in buildings. *Energy and Buildings*, 2010, V.42(10), P. 1661–1665.
- Kuryakov V., Ivanova D., Novikov A. A., Ivanov E. V., P.A. Gushchin, Semenov A. P., Yusupova T. N., Shchukin D. G. The study of phase transitions in *n*-tricosane/bitumen aqueous dispersions by the optical method / *Energy Fuels*, 2019

УДК 544.723.2.023.221

Капустина О.О., Колоколов Ф.А.

СИНТЕЗ И ИЗОТЕРМЫ СЖАТИЯ МОНОГЕКСАДЕЦИЛОВОГО ЭФИРА ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Капустина Ольга Олеговна, студентка 3 курса бакалавриата факультета химии и высоких технологий. ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия.

e-mail: olga.kapustina.kubsu@gmail.com

Колоколов Федор Александрович, к.х.н., и.о. декана факультета естественных наук; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия.

Сплавлением фталевого ангидрида с гексадеканолом-1 получен моногексадециловый эфир фталевой кислоты, который идентифицирован методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. По данным изотерм сжатия данного соединения на поверхности водной субфазы установлено давление, при котором двумерная пленка переходит в трехмерную структуру (давление коллапса) и площадь, занимаемая одной молекулой в конденсированной фазе, а также показана возможность формирования 2D-упорядоченных структур методом Ленгмюра-Блоджетт.

Ключевые слова: амфифильные соединения, монослои, технология Ленгмюра-Блоджетт, моногексадециловый эфир фталевой кислоты.

SYNTHESIS AND COMPRESSION ISOTHERMS OF PHTHALIC ACID MONOHEXADECYL ESTER

Kapustina Olga Olegovna, Kolokolov Fedor Alexandrovich

Kuban State University, Krasnodar, Russia.

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

The monohexadecyl phthalic acid ester was obtained by fusion of phthalic anhydride with hexadecanol-1, which was identified by IR and NMR spectroscopy methods. According to the data of the π -A isotherm of this compound on the surface of the aqueous subphase, the pressure at which the two-dimensional film passes into a three-dimensional structure (collapse pressure) and the area per one molecule in the condensed phase.

Keywords: amphiphilic compounds, monolayers, Langmuir-Blodgett technology, phthalic monohexadecyl ester.

Технология Ленгмюра-Блоджетт – лучший метод управления материалами на молекулярном уровне, который обеспечивает простор для реализации молекулярной электроники [1]. В отличие от остальных, он не требует специальных условий, экономических затрат, дает возможность контролировать толщину получаемой пленки вплоть до молекулы. Получаемые материалы могут иметь комбинированные по составу и свойствам слои, а для переноса допускается использование практически любой твердой подложки. Пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) находят применения в различных областях, таких как биофизика и биохимия, датчики, оптоэлектроника, при моделировании биологических мембран, создании защитных покрытий и проч. [2]. Метод требует учета большого количества факторов, которые позволяют регулировать течение эксперимента: состав субфазы, pH, температура и т.п. От этих параметров зависит изменение механических и химических характеристик монослоя и будущих материалов в целом [3]

Пленки ЛБ, содержащие ионы редкоземельных металлов, очень устойчивы как на поверхности жидкости, так и на твердой подложке. Это перспективные материалы, обладающие способностью преобразовывать электрическую

энергию в фотонное излучение, что дает возможность использовать их в качестве электролюминесцентных материалов в органических светоизлучающих диодах (OLED) [4]. Более того, некоторые из элементов обладают магнитным моментом и могут составлять двумерные магнитные структуры, что позволяет внедрять технологию в производство систем молекулярной магнитной памяти и химически функционализированных сверхпроводимых переключателей [5].

Сложные эфиры фталевой кислоты и их комплексные соединения с различными металлами привлекают внимание исследователей не один десяток лет. Фталаты хорошо изучены как пластификаторы в различных полимерных системах, в текстильной промышленности, при производстве строительных материалов и растворителей. Такая популярность частично обусловлена тем, что синтез данных соединений прост, экономически доступный, не требует специфических условий и реактивов. Однако с конца 90х годов XX века начались работы по изучению спектральных характеристик комплексных соединений лантанидов с эфирами фталевой кислоты, содержащих длинную углеводородную цепь (от C₁₂). Научная группа [6] успешно синтезировала и доказала эффективность

фото- и электролюминесцентных свойств данных соединений. На наш взгляд, дифильные монофталааты представляют интерес и в качестве прекурсоров для получения наноструктурных материалов. В связи с этим, в данной работе изучается поведение монослоев исследуемого соединения на границе раздела «жидкость-газ»

Поскольку моногексадециловый эфир фталевой кислоты (МГДФК) коммерчески недоступна, возникла необходимость самостоятельного получения соединения. Синтез МГДФК был осуществлен по методике [6], сплавлением фталевого ангидрида с эквимолярным количеством гексадеканола-1. Однако серия экспериментов показала, что синтез следует проводить в инертной атмосфере при температуре 140-150°C, около 7 часов. После завершения реакции, смесь охлаждали, при этом происходило выпадение белых кристаллов. От примесей фталевого ангидрида целевой продукт очищали перекристаллизацией из гептана дважды. Выход продукта составил 72%, идентификацию МГДФК подтверждали методом ИК и ЯМР спектроскопии.

Важнейший индикатор свойств монослоя – изотерма сжатия – зависимость поверхностного давления от площади, занимаемой монослоем, в расчете на одну молекулу. Она описывает поведение сложной амфифильной молекулы при изменении поверхностного давления, а также отражает термодинамику процесса. Серия экспериментальных изотерм позволяет оценить стабильность монослоя на поверхности водной субфазы и спрогнозировать возможность получения пленки ЛБ на твердой подложке.

Экспериментальные исследования монослоев с помощью π -А изотерм сжатия и получение образцов для последующих исследований проводились на установке KSV Minitrough. Для формирования монослоев использовали $0,5 \cdot 10^{-3}$ М раствор МГДФК в хлороформе. После предварительной подготовки субфазы удельная проводимость воды составляла 0,40-0,55 мСм/см, рН варьировался в диапазоне 5,5-5,6. Регистрацию π -А изотерм начинали после 15-минутного удерживания вещества на субфазе. Скорость движения барьеров составляла 10 мм/мин. Эксперимент проводился при постоянной температуре, равной $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

На *рисунке 1* представлены изотермы сжатия монослоев МГДФК при различных объемах нанесения раствора исследуемого соединения. Диапазон рассчитывался исходя из площади, приходящейся на одну молекулу в газофазном состоянии.

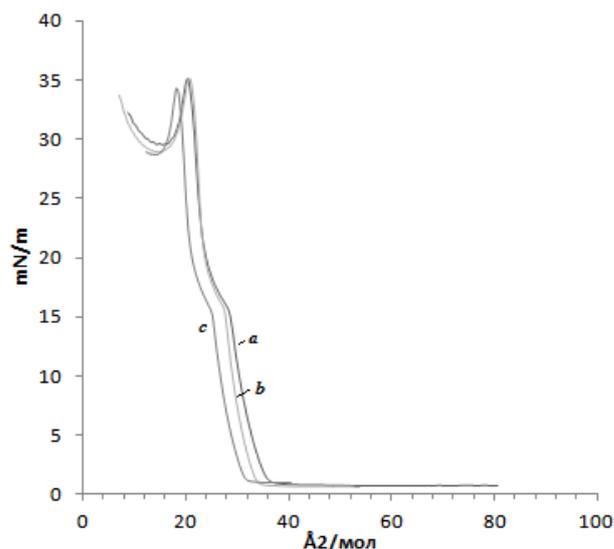


Рис. 1. Изотермы сжатия МГДФК на поверхности деионизованной воды при различных объемах нанесения $5 \cdot 10^{-3}$ М раствор в хлороформе: а - 100 мкл, б - 150 мкл и с - 200 мкл

Полученные изотермы согласуются с классическим видом изотермы дифильного вещества. Характер изменения давления поверхностного натяжения свидетельствует о ряде фазовых переходов, указывающих на переориентацию молекул на поверхности водной субфазы. Видно, что при давлении в среднем от 0 до 1 мН/м монослои находятся в квазигазообразном состоянии, от 1 до 15 мН/м – двумерном жидком. На указанном участке пологий ход кривой указывает на способность молекул к быстрой переориентации и образованию упорядоченного монослоя при увеличении давления. В диапазоне 15-20 мН/м снова наблюдается фазовый переход, а от 20 мН/м система переходит в хорошо выраженное конденсированное (двумерное кристаллическое) состояние. Изменение угла наклона незначительно, что говорит об образовании упругих монослоев.

При анализе изотерм сжатия особое внимание следует обратить на следующие параметры кривой:

- давление, при котором двумерная пленка переходит в трехмерную структуру ($\pi_{\text{коллапса}}$);
- площадь, занимаемая одной молекулой в конденсированной фазе (A_0).

Коллапс происходит при давлении около 34-35 мН/м. При таком относительно высоком значении молекулярная площадь плотнейшей упаковки монослоя равна 21 \AA^2 /мол, это говорит о возможности переносить пленки с поверхности субфазы на твердую подложку.

Площадь, занимаемая одной молекулой в конденсированной фазе (A_0), определяется экстраполяцией прямолинейного участка изотерм до $\pi=0$. Параметр A_0 изменяется в зависимости от наносимого объема, что свидетельствует о взаимодействии частиц между собой. На *рисунке 2*

представлена зависимость площади A_0 от объема наносимого раствора.

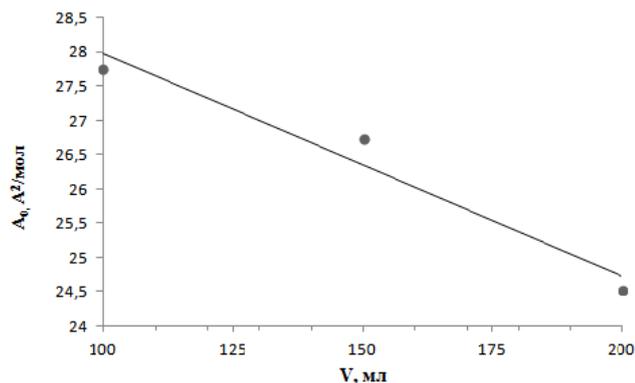


Рис. 2. Зависимость площади, занимаемая одной молекулой в конденсированной фазе A_0 от объема наносимого раствора

Видно, что с увеличением концентрации молекул на поверхности субфазы, уменьшается площадь, приходящаяся на одну молекулу. Такое поведение особенно типично для молекул, склонных к образованию трехмерных жидкокристаллических фаз. Следовательно, нельзя допускать нанесения избытка вещества.

Результаты анализа серии изотерм свидетельствуют о том, что данный лиганд может выступать в качестве прекурсора для создания получения 2D-упорядоченных структур методом Ленгмюра-Блоджетт. Кроме того, моноэфир фталевой кислоты координационно стабильны, их комплексные соединения фото- и термоустойчивы, что в сумме, открывает широкие возможности в

областях нелинейной оптики, молекулярной и наноэлектроники.

Список литературы

1. K. Ariga, Y. Yamauchi, T. Mori, J. P. Hill 25th Anniversary Article // *Advanced Materials*. – 2013. – №25. – С. 6477-6511.
2. Иванов Н. С., Суходолов Н. Г., Подольская Е. П. Новые материалы, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт, и их применение в нанотехнологии и приборостроении (ч. 1 гибридные материалы) // *Научное приборостроение*. – 2013. – №1, том 23. – С. 86-105. Кудрявцев Н.Т. «Гальванотехника» (учебник). – М.-Л.: Гизлегпром, 1940. – 284 с.
3. Львов Ю.М., Фейгин Л.А. Ленгмюровские пленки – получение, структура, некоторые применения // *Кристаллография*. – 1987. - №3. – С. 800-815.
4. *Novel Methods to Study Interfacial Layers* / M.B. Casu, P. Imperial S. Schrader B. Schulz, F. Fangmeyer, H. Schurman, Под ред. D. Mobius and R. Miller. – 1 изд. Elsevier Science, 2001. – С. 121–135.
5. Luis M. Liz-Marzan, Prashant V. Kamat *Nanoscale Materials*. – New-York: Kluwer Academic Publishers, Kluwer Academic Publishers. – С. 303-306.
6. B. Yan and B. Xu Spectroscopic study on the photophysical properties of novel lanthanide complexes with long chain mono-L phthalate (L = hexadecyl, octadecyl and eicosyl) // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2005. - №62. – С. 269-275.

УДК 544.03

Зоткин А.П., Богатов Н.А.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВНЕШНЕГО НИЗКОЧАСТОТНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ХЕЛАТ «ЭДТА-ЦИНК»

Зоткин Александр Павлович, студент 2 курса бакалавриата факультета нефтегазохимии и полимерных материалов; e-mail: yasiliyark.everu@gmail.com

Богатов Никита Алексеевич, ассистент кафедры физики;

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

В данной статье представлены результаты влияния воздействия низкочастотным акустическим полем на устойчивость хелата ЭДТА-Zn²⁺. Приведены спектры поглощения системы до и после воздействия, а также при избытке металла.

Ключевые слова: Хелаты, ЭДТА, звукохимические процессы, низкочастотные воздействия.

STUDY OF THE IMPACT OF AN EXTERNAL LOW-FREQUENCY ACOUSTIC FIELD ON «EDTA-ZINC» CHELATE

Zotkin Alexandr Pavlovich, Bogatov Nikita Alekseevich.

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

This article presents the results of exposure to a low-frequency acoustic field on the stability of the EDTA-Zn²⁺ chelate. The absorption spectra of the system are presented before and after exposure, as well as with an excess of metal.

Keywords: Chelates, EDTA, sound chemical processes, low-frequency effects.

Изучением воздействия акустического поля на вещество занимается наука сонохимия, её основные разделы – молекулярная акустика и квантовая акустика. Исследования в области сонохимии проводятся ещё с начала XX столетия, большое количество работ в данной области обобщено М.А. Маргулисом [1]. В работах описаны физико-химические явления, вызванные акустическим воздействием: диспергирование твёрдых тел, эрозия их поверхности, эмульгирование, дегазация жидкостей, сонолюминесценция (свечение жидкости под воздействием акустического поля); первичные и вторичные элементарные процессы, происходящие в объёме, подверженном воздействию акустических колебаний. Достаточно давно известно биологическое действие звука, причём, в зависимости от его частоты и интенсивности, различаются и наблюдаемые воздействия. Так, ультразвук невысокой интенсивности используется в медицине для диагностики и в различных терапевтических целях [2], а звук низкой частоты и инфразвук могут при высокой интенсивности оказывать множественные негативные воздействия [3]. Стоит отметить, что диапазон низких частот – инфразвуковой и звуковой низкочастотный – сравнительно плохо исследован, к примеру, М.А. Маргулис в своей вышеупомянутой работе лишь описывает некоторые наблюдаемые им явления, возникающие в низкочастотном поле, отмечая при этом своеобразие описываемых реакций и физико-химических процессов. Более глубокие исследования воздействия низкочастотного акустического поля на сложные (в том числе биологические) структуры представляются несомненно важными, к примеру, в области

разработки методов воздействия и противодействия акустическим низкочастотным вибрационным полям [4]. В ходе исследований [5 – 8] выявлено, что соединения типа клатратов (йод-поливиниловый спирт, йод-амилоза, йод-амилопектин) и хелатов (йод-подивинилпирролидон) подвержены воздействию низкочастотного акустического поля и разрушаются в нём необратимо. Модели йод-амилоза и йод-амилопектин использовались как схожие по строению с ферментами, они обладают структурой «гость-хозяин», что приводит к идее, что подобные супрамолекулярные структуры обладают низкой устойчивостью в низкочастотных акустических полях.

В рамках данной статьи рассматривается исследование модели «ЭДТА-Zn²⁺» на устойчивость к акустическому воздействию. Выбор данной модели обусловлен следующими факторами:

1. Тип соединения «ЭДТА-Zn²⁺» тот же, что и у исследованного хелата «йод-подивинилпирролидон», в зависимости от результатов исследований подтверждаются или опровергнутся предположения об общих для всего класса хелатов свойства об устойчивости к акустическому воздействию.

2. Малая молекулярная масса комплекса в сравнении с «йод-ПВП», что позволяет проверить предположения об общих акустических свойствах класса как для крупных, так и для малых молекул.

3. Широкая применимость ЭДТА в различных сферах.

Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – органическая соль, хорошо растворима в воде. Широко используется в различных областях деятельности:

1. В аналитической химии – для количественного определения многих катионов металлов и редкоземельных элементов. Применяется в комплексонометрических, потенциометрических, полярографических и амперометрических методах определения.

2. В медицине – при отравлении тяжёлыми металлами.

3. В промышленности – для очистки; в сельском хозяйстве – для подкормки железом и другими питательными веществами; как умягчитель воды; как стабилизатор при полимеризации; в фотографии; в производстве каучука.

ЭДТА облегчает транспорт тяжёлых металлов, переводя их в растворимую форму; по причине широчайшего использования соединения в больших объёмах ставится вопрос о вредном воздействии ЭДТА на почву. Использование металла цинка для системы «ЭДТА-Zn²⁺» обусловлено существующей и используемой в аналитической химии методикой стандартизации раствора ЭДТА по первичному стандартному раствору ZnSO₄ [9]. Структура хелата «ЭДТА-Металл» приведена на рис.1

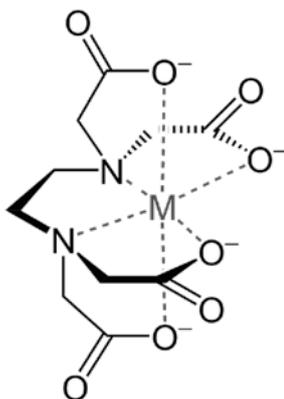


Рис. 1: Пространственная структура хелата ЭДТА-Металл

При проведении эксперимента использовалась установка для создания низкочастотных колебаний в жидкой среде, соответствующая схеме (рис.2), предложенной профессором М.А. Маргулисом. Для получения параметров раствора использовался метод абсорбционной спектроскопии.

В рамках эксперимента готовилась эквимольная смесь ЭДТА и сульфата цинка, добавлялся аммиачный буферный раствор (pH ~ 9), индикатор – эриохром чёрный Т. 50 мл полученной смеси подвергаются низкочастотному аксиальному воздействию частотой 15 Гц, продолжительностью в 30 минут. После воздействия с контрольного образца и образца, подвергнутого аксиальному воздействию, получен спектр оптической плотности. После получения спектра в образец, подвергнутый действию акустического поля, добавлен раствор сульфата цинка малого объёма, имитируя распад хелата ЭДТА-Zn²⁺. Полученные спектры оптической плотности приведены на рис. 3.

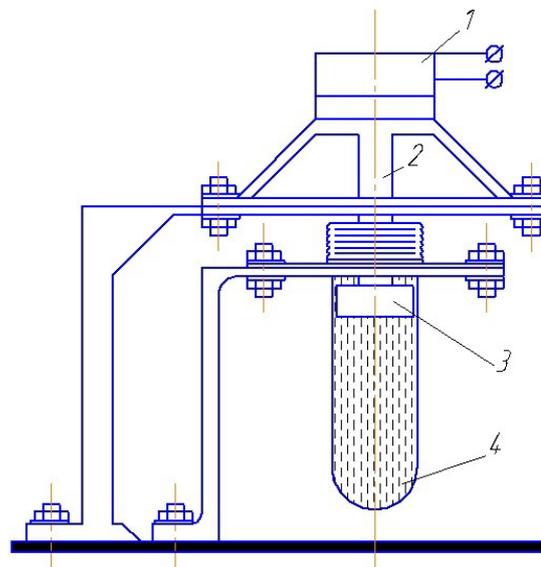


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – электродинамический преобразователь, 2-стержень вибратора, 3-поршень вибратора, 4 - реактор с раствором

При добавлении избытка цинка в систему наблюдается смещение пика поглощения в сторону уменьшения длины волны (кривая 3 на рис. 3), что связано с образованием менее устойчивого, в сравнении с хелатом ЭДТА-Zn²⁺, комплекса Эриохром-Zn²⁺, изменением цвета индикатора, что и наблюдают визуально при титровании. При воздействии низкочастотным акустическим полем на систему наблюдается незначительное уменьшение максимума оптической плотности (кривые 1 и 2 на рис. 3), что расходится с ожидаемым результатом – смещением пика поглощения сторону меньших длин волн, как для кривой 3.

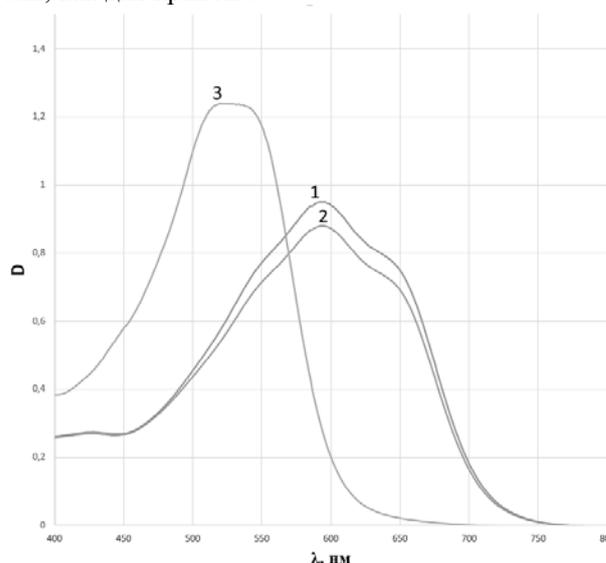


Рис. 3 – Спектры оптической плотности исследуемой системы. 1 – без воздействия, 2 – озвучен, 15 Гц 30 мин., 3 – добавлен избыток цинка.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. Не установлен распад хелата ЭДТА-Zn²⁺ под воздействием низкочастотного

акустического поля. Предположительно, уменьшение максимума оптической плотности (рис. 3 кривые 1 и 2) вызвано действием сопутствующих акустическому полю факторов. Так как не установлен распад хелата ЭДТА- Zn^{2+} , не подтверждается предположение о классовых свойствах хелатов – неустойчивости к акустическому низкочастотному воздействию.

Для уточнения природы процессов, протекающих при низкочастотном акустическом воздействии на хелаты как в целом, так и на хелаты ЭДТА-Металл в частности, требуется проведение дополнительных исследований. Возможно, понимание протекающих при низкочастотном акустическом воздействии процессов помогут как упростить применение ЭДТА в названных ранее сферах, так и найти новые области применения для соединений, оказавшихся способными в первую очередь поглощать акустическое воздействие, к примеру, для избирательного транспорта лекарственных веществ или для защиты от акустических низкочастотных вибрационных воздействий.

Список литературы

1. Маргулис М.А. Основы звукохимии. М.: Высшая школа, 1984. -272 с.
2. Подколзина, В. А. Медицинская физика / В. А. Подколзина: Эксмо, 2007. — 130 с.
3. Фролов, К. В. Инфразвук, вибрация, человек / К. В. Фролов, И. Ф. Гончаревич, П. П. Лихнов: Эксмо, 1996. — 363 с.
4. Фадеев, Г. Н. Клатраты йода —прототипы антидотов против акустического нелетального оружия/ Г. Н. Фадеев, В. С. Болдырев, В. Н. Тверитинов, Л. И. Пашкова. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. — 2013. — № 1. — С. 82-88.
5. Богатов Н.А. Иод-крахмальный комплекс в поле низкочастотных акустических воздействий // Молодежный научно-технический вестник. Электрон. Журн. – 2014. - № 3. Режим доступа: <http://ainsnt.ru/doc/717470.html> (дата обращения: 09.10.19.).
6. Болдырев, В. С. Дестабилизация соединения хелатной структуры поливинилпирролидон–йода в поле низкочастотных воздействий / В. С. Болдырев, В. И. Ермолаева, В. В. Синкевич, Г. Н. Фадеев. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. — 2017. — № 4. — С. 90-99.
7. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоиодид и амилопектоиодид в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады академии наук. – 2012. – Т. 446. – № 4. – С. 446-470.
8. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев А.Л. Особенности окислительно-восстановительного процесса в поле низкочастотного воздействия // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные Науки – 2020. - №1. – С.80-90
9. Аналитическая химия. Химические методы анализа [Текст]: лабораторный практикум : учебное пособие / А. А. Дунаева [и др.] ; ред. С. Л. Рогатинская. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – С. 34-38.

УДК 547.831.3

Котлова И.А., Доценко В.В.

СИНТЕЗ (3-ЦИАНО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИН-2(1H)-ИЛИДЕН)МАЛОНОНИТРИЛОВ

Котлова Инесса Андреевна, студентка 3 курса бакалавриата факультета естественных наук; e-mail: kotlova@mail.ru, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9.

Доценко Виктор Викторович, д.х.н., профессор кафедры органической химии и технологий, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Впервые взаимодействием продуктов конденсации ароматических альдегидов и димера малононитрила с N-(1-циклогексен-1-ил)морфолином были получены 3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2(1H)-илиден)малононитрилы

Ключевые слова: 2-амино-4-арилбута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилы, димер малононитрила, енамины, дицианометилены, тетрагидрохинолины, малононитрил.

SYNTHESIS OF (3-CYANO-5,6,7,8-TETRAHYDROQUINOLIN-2(1H)-YLIDENE)MALONONITRILES

Kotlova Inessa Andreevna, Dotsenko Victor Victorovich*

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

*Kuban State University, Krasnodar, Russia

(3-Cyano-5,6,7,8-tetrahydroquinolin-2(1H)-ylidene)malononitriles were prepared for the first time by the reaction of condensation products of aromatic aldehydes and malononitrile dimer with N-(1-cyclohexen-1-yl)morpholine.

Keywords: 2-amino-4-arylbuta-1,3-diene-1,1,3-tricarbonitriles; malononitrile dimer; enamines; dicyanomethylenes; tetrahydroquinolines, malononitrile.

Арилметиленовые производные димера малонитрила (АМДМ) **1** обладают высокой реакционной способностью за счет наличия в его структуре трех активных центров, и являются удобным синтетическим реагентами для построения различных гетероциклических систем, вследствие чего они получили широкое распространение в органическом синтезе [1-3].

В литературе описаны методы получения (пиридин-2(1H)-илиден)малонитрилов и (изохинолин-3(2H)-илиден)малонитрилов, однако нет сведений о синтезе производных хинолина реакцией 2-амино-4-арилбута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилов с енаминами циклогексана [1,2]. Хорошо известно, что хинолин и его производные обладают широким спектром биологической активности и потому представляют большой интерес для фармацевтической химии. Подобный подход, основанный на реакции активированных алкенов с енаминами, известен и хорошо задокументирован в ряду цианотиоацетамида (Схема 1) [4,5]. Однако в ряду производных димера малонитрила такая реакция не была описана.

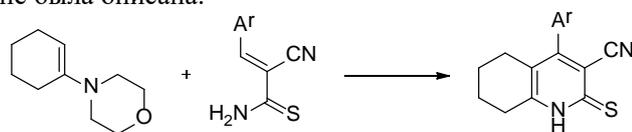


Схема 1. Взаимодействие енамина циклогексана с арилметиленцианотиоацетамидами (по данным литературы)

Нами была предпринята попытка получить ранее не описанные (3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2(1H)-илиден)малонитрилы **2** конденсацией АМДМ с 1-(морфолино)циклогексеном. Исходные АМДМ (2-амино-4-арилбута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилы) **1** легко образуются при взаимодействии димера малонитрила (2-амино-1,1,3-трицианопрена) по Кнёвенагелю с ароматическими альдегидами в присутствии слабого основания, согласно методике, описанной Юнеком и Вольни [6] (Схема 2).

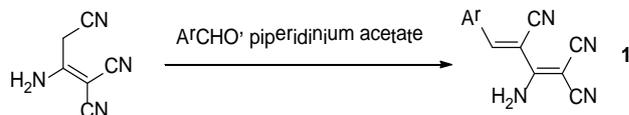


Схема 2. Получение АМДМ 1

Исходный димер малонитрила легко получается при обработке малонитрила сильным основанием (KOH) в спирте по методу Миттельбаха [7]. Установлено, что ожидаемые (3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2(1H)-илиден)малонитрилы **2** образуются при длительном кипячении АМДМ с избытком 1-(морфолино)циклогексена в абсолютном спирте (схема 3). Соединения были получены в виде белых либо желтых порошков с умеренными выходами. Структура полученных соединений подтверждена методами ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии.

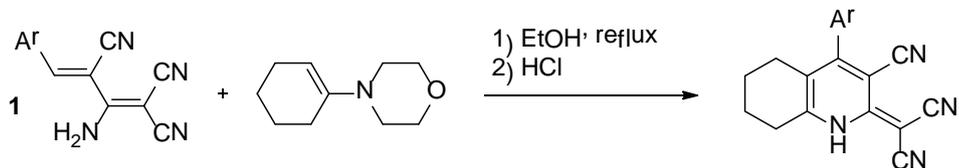


Схема 3. Синтез новых (3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-илиден)малононитрилов 2
Ar = а) 4-BrC₆H₅; б) 2-тиенил; в) 4-CH₃OC₆H₄; г) 4-НО-3-МеOC₆H₃; д) 2,4-Cl₂C₆H₃.

Представляет интерес возможный механизм реакции. Предполагается, что вначале АМДМ как акцептор Михаэля реагирует с активированным донорным алкеном – N-(1-циклогексен-1-ил)морфолином – с образованием аддукта **3**. Далее происходит внутримолекулярная циклизация посредством атаки аминогруппы в положение 1 циклогексенового фрагмента, с вероятным последующим отщеплением морфолина и окислением частично насыщенной хинолиновой системы кислородом воздуха. При последующем подкислении соляной кислотой образуются

ожидаемые (3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-илиден)малононитрилы **2** (схема 4).

Для подтверждения чистоты и индивидуальности полученные (3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-илиден)малононитрилы были охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C. На рис. 1 и 2 представлены репрезентативные примеры спектральных данных – спектры ИК и ЯМР ¹H (4-(4-метоксифенил)-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-илиден)малононитрила (**2c**).

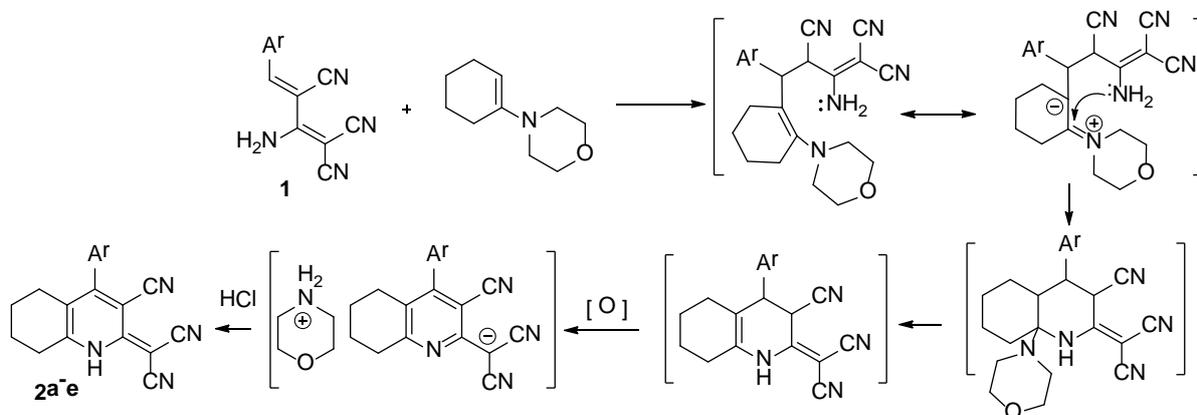


Схема 4. Предполагаемый механизм образования новых (3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-илиден)малононитрилов 2

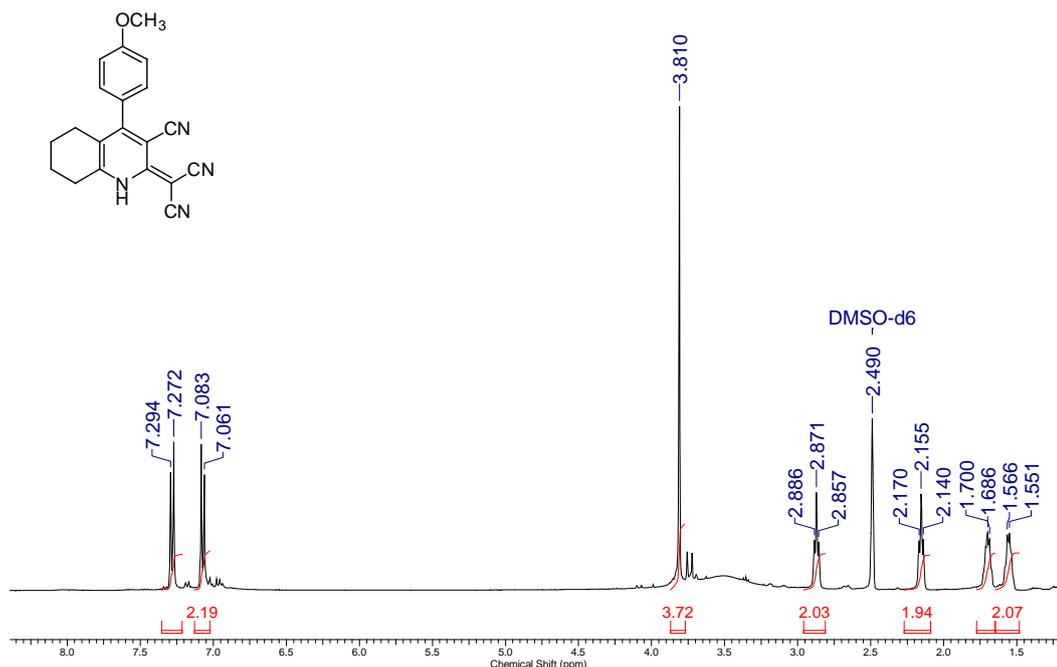


Рис. 1. ЯМР ¹H спектр (400 МГц, ДМСО-d₆) (4-(4-метоксифенил)-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-илиден)малононитрила **2c**

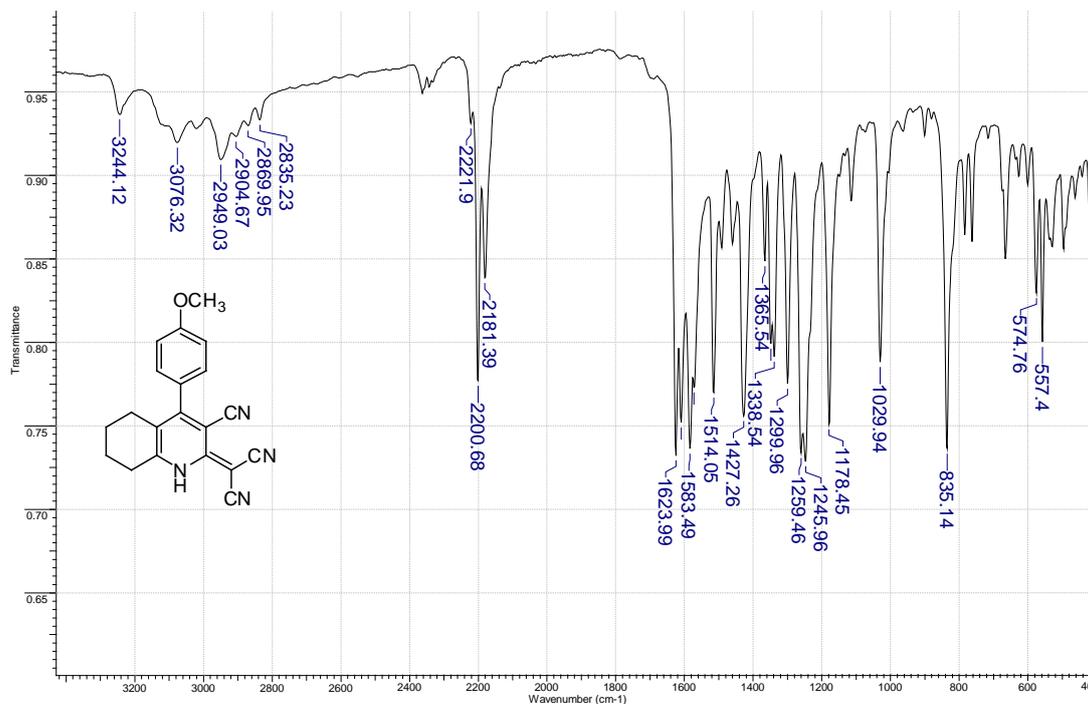


Рис.2. ИК-спектр (4-(4-метоксифенил)-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-илиден)малононитрила 2с

Экспериментальная часть

Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Сорбфил-А, элюент ацетон–гексан 1:1, проявитель – пары иода,

Инфракрасные спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 в диапазоне волновых чисел 4000–350 см⁻¹ с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле алмаза.

Спектры ЯМР (¹H, ¹³C DEPTQ) синтезированных (3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-илиден)малононитрилов 2 были записаны на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III HD NanoBay (400 МГц) в ДМСО-d₆, рабочая частота для ядер ¹H и ¹³C 400 и 101 МГц. Внутренний стандарт – ТМС или остаточные сигналы растворителя.

(4-Арил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-илиден)малононитрилы (2).

Соответствующий 2-амино-4-арилбута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил 1 (2 ммоль) растворили в 15 мл горячего этанола. К полученному раствору добавили 4 ммоль свежеперегнанного 4-(1-циклогексен-1-ил)морфолина. Смесь кипятили с обратным холодильником до полной конверсии исходного АМДМ 1 (ТСХ-контроль). После чего смесь выдерживали 24 ч и подкисляли соляной кислотой до pH ~ 2. Полученный продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из подходящего растворителя.

Список литературы

1. В.В. Доценко, С.Г. Кривоколыско, А.М. Семенова, Реакции гетероциклизации с участием димера малононитрила (2-аминопропен-1,1,3-трикарбонитрила) // ХГС. – 2018. – Т. 54. – №11. – С. 989–1019.
2. A. Shaabani, S. E. Hooshmand, Malononitrile dimer as a privileged reactant in design and skeletal diverse synthesis of heterocyclic motifs // Mol. diversity. – 2018. – Vol. 22. – №. 1. – P. 207-224.
3. В.В. Доценко, А.И.Исмиев, А.Н. Хрусталева, К.А Фролов, С.Г. Кривоколыско, Е.А. Чигорина, А.П. Снижко, В.М. Громенко, И.С. Бушмаринов, Р.К. Аскеров, Т.М. Пехтерева, С.Ю. Суйков, Е.С. Папаянина, А.В. Мазепа, А.М. Магеррамов, Синтез, строение и реакции (4-арил-6-оксо-3-циано-пиперидин-2-илиден)малононитрилов // ХГС. – 2016. – Т. 52. – № 7. – С. 473-483.
4. Dyachenko V. D., Krivokolysko S. G., Litvinov V. P. Synthesis of 4-alkyl-3-cyano-5,6,7,8-tetrahydroquinoline-2(1H)-thiones and their derivatives // Chem. Heterocycl. Compds. – 1998. – Vol. 34. – №. 1. – P. 73-76.
5. Sharanin Yu. A., Litvinov V. P., Shestopalov A. M., Nesterov V. N., Struchkov Yu. T., Shklover V. E., Promonenkov V.K., Mortikov V. Yu. Structure of 4-amino-6-phenyl-5-cyano-2-cyclohexanespiro-1,3-dithia-4-cyclohexene and its recyclization to 5,6-tetramethylene-4-phenyl-3-cyano-2[1H]pyridinethione // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. sci. – 1985. – Vol. 34. – № 8. – P. 1619-1625.
6. Junek H., Wolny B. Über einige Kondensationsreaktionen von dimerem Malonitril, dimerem Cyanessigsäureäthyl- bzw. -methylester mit aromatischen Aldehyden // Monatsh. Chem. – 1976. – Vol. 107. – №. 4. – S. 999-1006.
7. Mittelbach M. An improved and facile synthesis of 2-amino-1,1,3-tricyanopropene // Monatsh. Chem. – 1985. – Vol. 116. – №. 5. – S. 689-691.

УДК 546.185:541.18

Захаров Н.А., Орлов М.А., Алиев А.Д., Киселёв М.Р., Матвеев В.В.

СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТА В ПРИСУТСТВИИ КАРРАГИНАНА (К) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O-K}$

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., 31;

Орлов Максим Андреевич, студент, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

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

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

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

Матвеев Владимир Васильевич, к.ф.-м.н., ст.н.с. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия;

Определено влияние природного биополимера каррагинана (КАР) на осаждение гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) из водного раствора в системе $\text{CaO-Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O-K}$; с использованием методов физико-химического анализа определены свойства полученных композиционных материалов (КМ) ГА/КАР.

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

SYNTHESIS OF HYDROXYAPATITE WITH PRESENCE OF KARRAGEENAN (K) FROM WATER SOLUTIONS IN SYSTEM $\text{CaO-Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O-K}$

Zakharov Nikolay Alekseevich ^{*1}, Orlov Maxim Andreevich ², Aliev Aly Dhavadivich ³, Kisilev Michail Romanovich ³, Matveev Vladimir Vasilievich ³

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

The effect of natural biopolymer karrageenan (KAR) on precipitation of calcium hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA) from water solution in system $\text{CaO-Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O-K}$ estimated; with application of physical and chemical methods the properties of synthesized composite materials (CM) HA/KAR was estimated.

Keywords: hydroxyapatite, carboxymethyl cellulose, composite, synthesis, properties

Актуальной задачей химического материаловедения является создание биосовместимых композиционных материалов (КМ), перспективных для использования в качестве костных имплантатов, на основе гидроксиапатита кальция (неорганической компоненты костной ткани) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) и биополимеров, [1]. В настоящем сообщении приведены результаты оценки влияния природного полисахарида каррагинана (КАР) [2] на образование ГА в ходе осаждения его из раствора в системе $\text{CaO-Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O-K}$ (25⁰С) и результаты определения физико-химических характеристик синтезированных КМ ГА/КАР.

Полисахарид КАР является продуктом переработки морских водорослей и находит все возрастающее применение в пищевой и легкой промышленности, фармакологии и биотехнологии. Для КАР характерна значительная биологическая активность и ряд других особенностей,

перспективных для использования в биомедицинских целях. КАР может быть определен как группа галактановых (galactan) полисахаридов, выделенных из красных морских водорослей, включающих в свой состав (18% и более) сложные эфиры серной кислоты [3]. Как видно (рис. 1), КАР являются линейными сульфатированными галактанами, основными структурными единицами которых является дисахарид каррабиоза, состоящая из чередующихся и связанных остатков галактозы (β -1,3- и α -1,4). Связанные остатки типа α -1,4, как правило, но не всегда, представлены 3,6-дегидрогалактозой. Типичной является значительная сульфатация КАР. Доступность КАР и ряд его характеристик, уникальных для использования в медицинской практике, делают актуальными задачу изучения его взаимодействия с ГА и создания на его основе биосовместимых КМ для имплантатов.

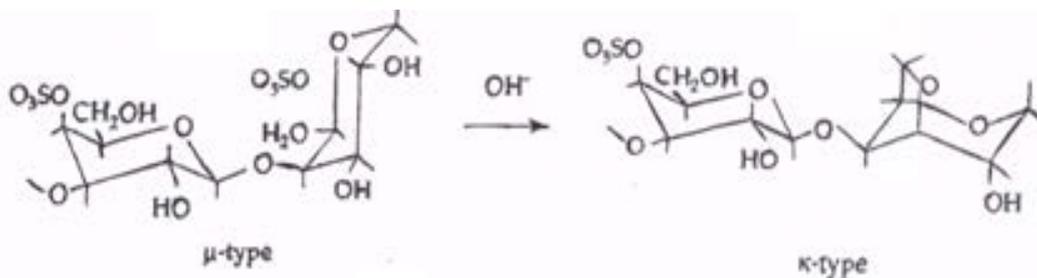


Рис. 1. Структуры некоторых типов повторяющихся ячеек КАР [2].

Исследование взаимодействия ГА и КАР проводили в системе $\text{CaO-Ca(H}_2\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O-K}$ при комнатной температуре и содержании КАР (2% водный раствор) в количестве 1 масс. % от суммарного веса реагирующих неорганических компонентов. В ходе синтеза КМ ГА/КАР к водному СаО добавляли растворы $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$ и КАР. После прохождения реакции (48 ч) продукты реакции отстаивали (2 суток), промывали и фильтровали.

Дифрактограмма продуктов синтеза (рис. 1-1) характеризуется неявно выраженными пиками в характерных областях отражения в районе $2\Theta \sim 32$, соответствующих отражениям (211), (300) и (202). По данным рентгеновской дифрактометрии в ходе синтеза проходило образование в составе КМ нанокристаллов (НК) стехиометрического (НК) ГА гексагональной сингонии, пр. гр. $\text{P6}_3/\text{m}$, с параметрами элементарной ячейки $a = 9,442$, $c = 6,878 \text{ \AA}$, вытянутых вдоль гексагональной оси c ($c/a > 4$), и размерами блоков Коши вдоль осей c и a соответственно $D\parallel = 56.8 \text{ нм}$ и $D\perp = 56.8 \text{ нм}$. Кристаллографические характеристики образующихся в составе КМ НК ГА близки по

значениям табличным данным (JCPDS, № 9-432; $a = 9.418$, $c = 6.884 \text{ \AA}$ [4]).

Данные ИК спектроскопии (рис. 2-2) также свидетельствуют об образовании в ходе синтеза неорганической фазы со структурой ГА. ИК спектры характеризуются полосами поглощения основных структурных компонентов ГА (тетраэдров PO_4^{3-} ($469, 562, 604, 962, 1038 \text{ см}^{-1}$), гидроксильных групп OH , а также адсорбированной воды H_2O (1630 и $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$) и карбонатных групп CO_3^{2-} (870 см^{-1} , $1470 - 1400 \text{ см}^{-1}$ за счет поглощения CO_2 окружающей атмосферы при синтезе). Ярко выраженные полосы поглощения воды (3400 и 1640 см^{-1}) КАР совпадают с соответствующими полосами поглощения ГА.

По данным электронной микроскопии, ЭСХА образовавшиеся КМ ГА/КАР однородны по составу (рис. 3а, б) и состоят из агломератов НК ГА с размерами порядка $\sim 50 \text{ нм}$ (рис. 3в, г). Взаимодействие таких агломератов между собой за счет образования между ними перемычек и срастания смежных граней образуют в ходе термической обработки ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч) сростки с размерами $200\text{-}300 \text{ нм}$ (рис. 3д, е).

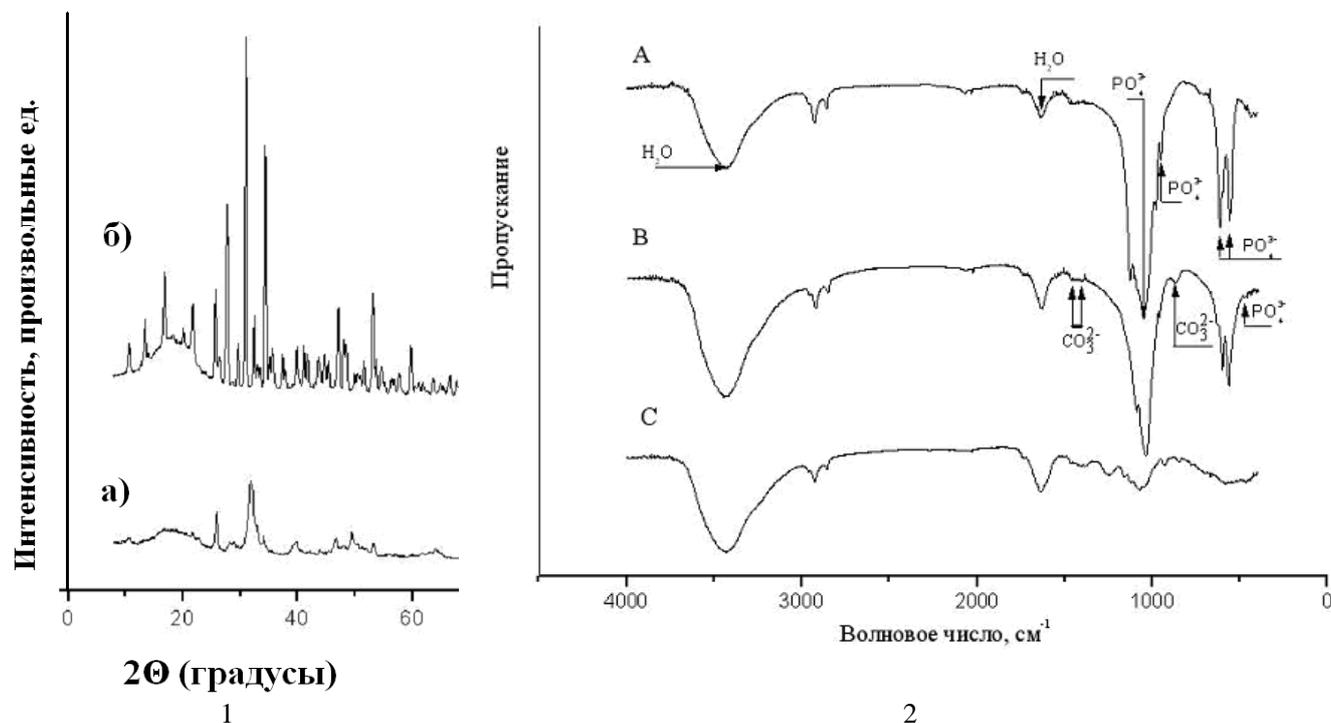


Рис.2 1) Дифрактограммы ОМК ГА/К (а) и продуктов его термической обработки ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч) (б).
2) ИК спектры исходного КАР (с), КМ ГА/КАР до (в) и после (а) термической обработки ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч).

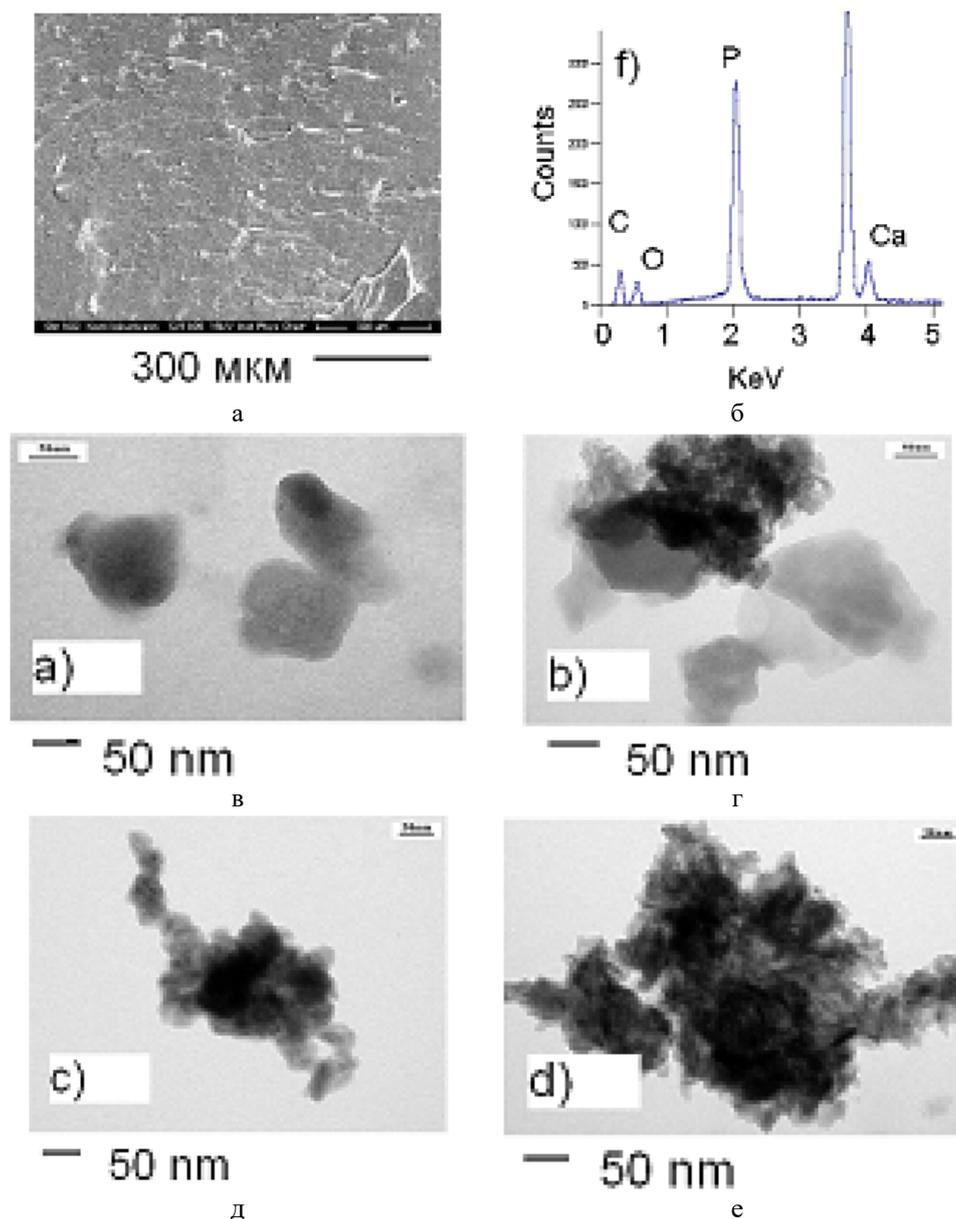


Рис. 3. Картина СЭМ (а), результат ЭСХА (б) и картины ПЭМ (в, г, д, е) образца КМ ГА/КАР

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

Список литературы:

1. Zhao F., Yin Y., Lu W.W. et al. Preparation and histological evaluation of biomimetic tree-dimensional hydroxyapatite/chitosan-gelatin network composite scaffold // *Biomaterials*. - 2002. - V. 23. - P. 3227-3234.
2. Yermak I.M., Khotimchenko Y.S. Chemical properties, biological activities and applications of

carrageenans from red algae // *Recent Advances in Marinetchnology*. - 2003. - V.9. - P.207-255.

3. Chapman V.J., Chapman D.J. *Seaweeds and Their Uses*. 3rd ed. London-New York. Chapman and Hall, 1980. 250 p.

4. Powder diffraction file (inorganic phases). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) File № 9-432, International Centre of Diffraction Data, Newton Square, PA, 1980.

УДК 546.05+546.650+547.46'054.41

Чернышова А.В., Доценко В.В., Колоколов Ф.А.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ (III), ГАДОЛИНИЯ (III) И ТЕРБИЯ (III) С НЕКОТОРЫМИ N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Чернышова Анна Валерьевна, студент 2 курса магистратуры факультета химии и высоких технологий; e.mail: Chernyshova_anna_chem@mail.ru;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

350051, Краснодар, Шоссе нефтяников, 22/2, кв.210.

Доценко Виктор Викторович, д.х.н, профессор кафедры органической химии и технологии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

Колоколов Федор Александрович, к.х.н., и. о. декана факультета естественных наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

Синтезирован ряд N-фталамовых кислот, строение было подтверждено методами ИК- и ЯМР спектроскопии. Также был получен ряд координационных соединений европия (III), тербия (III) и гадолиния (III) с полученными фталамовыми кислотами. Образование комплексов подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: координационные соединения, лантаноиды, N-замещенные фталамовые кислоты.

SYNTHESIS OF COMPLEX COMPOUNDS OF EUROPEUM (III), GADOLINIUM (III) AND TERBIUM (III) WITH SOME N-SUBSTITUTED PHTHALAMIC ACIDS

Chernyshova Anna Valerievna, Dotsenko Victor Victorovich, Kolokolov Fedor Alexandrovich*

Kuban State University, Krasnodar, Russia.

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

A series of N-phthalamic acids were synthesized; the structures were confirmed by means of IR and NMR spectroscopy. A number of coordination compounds of europium (III), terbium (III), and gadolinium (III) with the prepared phthalamic acids were also synthesized. The formation of complexes was confirmed by IR spectroscopy.

Keywords: coordination compounds, lanthanides, N-substituted phthalamic acids.

Благодаря наличию нескольких донорных центров фталамовые кислоты (моноамиды фталевой кислоты) представляют собой перспективные лиганды. В то же время, вопросы комплексообразования с участием фталамовых кислот не освещены в достаточной мере в литературе. Мы решили изучить реакции комплексообразования фталамовых кислот с рядом лантаноидов. В ходе литературного поиска нами было обнаружено несколько методов синтеза N-замещенных фталамовых кислот [1,2]. Простейшим методом является прямое взаимодействие фталевого ангидрида с первичными аминами в эквимольных количествах в контролируемых условиях (Схема 1).

В таблице 1 представлен набор использованных для реакции аминов и строение полученных фталамовых кислот.

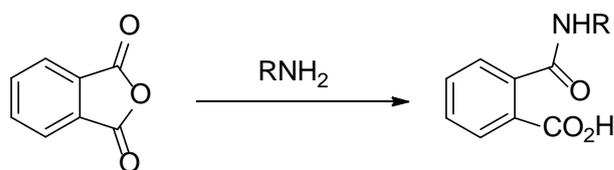


Схема 1. Схема синтеза фталамовых кислот.

Таблица 1. Использованные амины и полученные фталамовые кислоты.

Строение амина							
Строение фталамовой кислоты							
Шифр фталамовой кислоты	HL1	HL2	HL3	HL4	HL5	HL6	HL7

Рассчитанное количество фталевого ангидрида растворяли в соответствующем растворителе (диоксане, хлороформе, толуоле), затем при перемешивании прибавляли рассчитанное количество соответствующего амина. Смесь перемешивали 3-4 часа и выдерживали при комнатной температуре в течение 20 часов. Выпавший мелкодисперсный осадок отфильтровывали и сушили при температуре 25 °С.

Полученные фталамовые кислоты были проанализированы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Положения характеристических полос в ИК-спектрах представлены в таблице 2,

положения пиков некоторых полученных кислот в ЯМР спектрах представлены в таблице 3. Синтез комплексов осуществлялся согласно схеме 2.

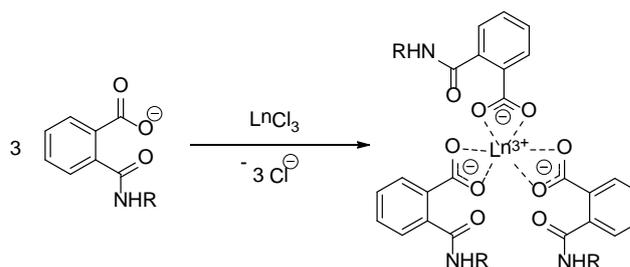


Схема 2. Схема синтеза комплексных соединений.

Таблица 2. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах лигандов.

Соединение	$\nu_{as}(N-H)$	$\nu(C=O)$ карбоксил	$\nu(C=O)$ амид-I	$\delta(N-H)$ Амид-II	$\delta(C-N)$ Амид-III
HL1	3300	1720	1600	1570	1250
HL2	3314	1700	1650	1550	1297
HL3	3314	1700	1650	1550	1297
HL4	3270	1690	1633	1520	1290
HL5	3250	1690	1656	1540	1300
HL6	3330	1690	1650	1530	1300
HL7	3400	1710	1640	1520	1280

Таблица 3. Отнесение сигналов в ¹H ЯМР-спектрах некоторых фталамовых кислот

Соединение	Химсдвиг, δ , м.д. (400 МГц, ДМСО-d ₆)
HL2	1.25-1.50 (м, 33H, C ₁₆ H ₃₃), 7.38-7.75 (м, 4H, C ₆ H ₄), 8.29 (уш.т, 1H, CONH)
HL3	7.08-7.90 (м, 9H, Ar), 10.35 (с, 1H, CONH), 13.06 (уш.с, 1H, COOH)
HL5	2.23 (с, 3H, CH ₃), 2.29 (с, 3H, CH ₃), 6.95-7.87 (м, 7H, Ar), 9.71 (с, 1H, CONH), 13.09 (уш. с, 1H, COOH)
HL7	3.80 (с, 3H, OCH ₃), 6.96-7.98 (м, 8H, Ar), 9.37 (с, 1H, CONH), 12.99 (уш.с, 1H, COOH)

Соответствующую фталамовую кислоту (3 ммоль) растворяли при перемешивании в небольшом объеме растворителя, а затем прибавляли рассчитанное количество основания (3 ммоль). В качестве основания использовался триэтиламин либо гидроксид натрия. Отдельно растворяли хлорид лантанида (1 ммоль) в небольшом объеме воды или

водно-спиртовой смеси, и прибавляли раствор к раствору соли лиганда. Реакционную массу перемешивали 4 ч с последующим выдерживанием в течении 20 часов. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Характеристические полосы поглощения в ИК спектрах комплексов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Отнесение полос поглощения в ИК спектрах комплексных соединений.

Отнесение/ соединение	$\nu_{as}(N-H)$	$\nu(C=O)$ амид.	$\nu_{as}(COO^-)$	$\nu_s(COO^-)$	$\Delta\nu_{as}(COO^-)$ $-\nu_s(COO^-)$
Gd (L1) ₃	—	—	1540	1410	130
Tb (L1) ₃	—	—	1530	1406	124
Gd (L2) ₃	—	—	1540	1410	130
Tb (L2) ₃	—	—	1562	1424	138
Gd (L3) ₃	—	1640	1534	1405	129
Eu (L3) ₃	—	1650	1538	1403	135
Tb (L3) ₃	—	—	1533	1406	127
Gd (L4) ₃	—	1640	1535	1402	133
Eu (L4) ₃	—	1640	1523	1402	121
Gd (L5) ₃	—	—	1534	1398	136
Gd (L6) ₃	3300	—	1551	1389	162
Eu (L6) ₃	—	1665	1537	1390	147
Gd (L7) ₃	3400	1660	1517	1396	121
Eu (L7) ₃	3400	1660	1515	1401	114
Tb (L7) ₃	3400	1660	1522	1400	122

В ИК спектрах комплексов, в отличие от спектров лигандов, отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний связи C=O карбоксильной группы, и наблюдается появление полос поглощения валентных асимметричных и симметричных колебаний карбоксильной группы. Разница между асимметричными и симметричными колебаниями карбоксильных групп в комплексах менее 220 см⁻¹, из чего можно предположить бидентантную координацию лигандов (Схема 2). В некоторых случаях исчезают полосы колебаний NH и CO карбонильной группы, что может свидетельствовать

об участии в координации также и атома кислорода амидной группы.

Список литературы

1. Andrea, T. Additive-free chemoselective acylation of amines / T. Andrea [et al.] // Synthetic Communications – 2009. – Vol. 40. – P. 295–302.
2. Norio, M. One-Pot Primary Aminomethylation of Aryl and Heteroaryl Halides with Sodium Phthalimidomethyltrifluoroborate / M. Norio [et al.] // Organic Letters – 2012. – Vol. 14. № 11. – P. 2818–2821.

УДК 543.545.2

Виноградова А.К., Офицеров Е.Н.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКОТИНА В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ ПРИ ПОМОЩИ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Виноградова Анастасия Константиновна, студент 5 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;

Офицеров Евгений Николаевич, д.х.н., профессор, кафедра химии и технологии биомедицинских препаратов. e-mail: ofitser@mail.ru;

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

Проведено определение содержания никотина в некоторых сортах табака и махорки. В ходе исследования была разработана и опробована методика определения никотина при помощи электрофореза, имеющая преимущества по сравнению с методами ВЖХ и ГЖХ, наиболее широко используемые в настоящее время при анализе никотина как в сырье, так и продуктах.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, никотин, физико-химические методы анализа.

DETERMINATION OF NICOTINE IN NATURAL RAW MATERIALS BY ELECTROPHORESIS

Vinogradova A. K., Ofitserov E. N.

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

Determination of nicotine content in some varieties of tobacco and shag. During the study, the following procedure was tested for determining nicotine using electrophoresis.

Keywords: capillary electrophoresis, nicotine, physicochemical methods of analysis.

Введение

Никотин относится к обширному классу пиридинов. К этому классу относятся как природные, так и синтетические производные. Среди природных необходимо отметить, кроме никотиновой и изоникотиновой кислот, амиды, пиридоксаль, пиридоксальфосфат, никотинамидрибозид, пиридоксин, пиридоксамин и др. В связи с этим большое значение приобретает анализ имеющегося в России сырья и разработка новых методов экстракции, выделения, идентификации и количественного определения никотина, так как имеющиеся в фармакопее методы адаптированы на анализ только готовых лекарственных форм производных никотина.

Целью данной работы является разработка оптимальных методик для экстракции и идентификации никотина в махорке и табаке, а также разработка методики количественного определения никотина в сырье методом капиллярного электрофореза.

В ходе выполнения работы решались следующие задачи: изучить методику выделения никотина из махорки и табака для качественного и количественного анализа с помощью методов тонкослойной хроматографии (ТСХ) и капиллярного электрофореза; построение калибровки для двух аналитических методик; получение электрофореграмм экстрактов никотина из махорки и табака; по результатам анализа электрофореграмм выбрать наиболее пригодное сырье для экстракции и разработки препаратов на основе никотина.

Капиллярный электрофорез является интенсивно развивающимся методом определения соединений в смеси. Его главными преимуществами перед ВЭЖХ и другими смежными физико-химическими методами анализа являются высокая селективность, быстрота анализа, а также меньший расход, как элюента, так и исследуемого вещества.

Именно данные качества электрофореза привлекли нас при поиске оптимального метода определения никотина в природном сырье.

Экспериментальная часть

Были собраны и просушены следующие образцы махорки: «Мапачо», «Желтая 109», «Елецкая», а также табака «Вирджиния». Сбор листьев всех сортов табака и махорки происходил через сорок дней после высадки саженцев, так как именно в этот срок листья находятся в технически зрелом состоянии, а значит, в листьях содержание никотина максимальное. Листья сушили методом воздушной сушки под навесом при одинаковых условиях [1].

Экстракт никотина был получен путем отгонки с водяным паром. Для этого листья табака или махорки с дистиллированной водой в соотношении 1:12 [2] в установке с рН= 12, состоящей из штатива, термометра на 100 °С, насадки Вюрца, двугорлой круглодонной колбы, прямого холодильника, аллонжа, электрической плитки и конической колбы-приемника с серной кислотой, где при нагревании листьев табака или махорки мы получаем экстракт, содержащий никотин, анабазин, норникотин и другие аналоги никотина.

Так как температура кипения никотина ниже, чем у его аналогов (например, $T_{\text{кип. никотина}} = 274^\circ\text{C}$, а $T_{\text{кип. анабазина}} = 270^\circ\text{C}$), то никотин попал в колбу-приемник с серной кислотой раньше своих аналогов и создает соль – сульфат никотина. Которая при подщелачивании дает чистый никотин. Для отгонки лишней жидкости мы использовали роторный испаритель. Чистый никотин представлял собой маслянистую жидкость желтоватого оттенка [2].

Далее была произведена пробоподготовка для методики капиллярного электрофореза. Из никотина, полученного из каждого вида сырья, по очереди, были приготовлены растворы никотина в воде в соотношении 1:3, соответственно. Каждый раствор был

помещен в отдельную микропробирку и проанализировался при помощи созданной методики для капиллярного электрофореза на приборе капиллярного электрофореза «Капель-101» фирмы «Люмекс» (Санкт-Петербург) с косвенным фотометрическим детектированием в фосфатном буфере.

Обсуждение результатов

Изначально предполагалось использование методики «Люмекс» для определения никотина с косвенным фотометрическим детектированием [3]. Для калибровки использовались пять растворов с концентрацией никотина – 100 мг/л; 50 мг/л; 25 мг/л; 12,5 мг/л; 6,25 мг/л. В качестве стандарта для калибровки методики использовался никотин с чистотой не менее 99%.

Первоначально в качестве буфера использовался фосфатный буфер. Однако при его использовании обнаружилось следующее: несмотря на небольшой разброс калибровочных данных разница между временами удерживания постоянно росла, независимо от очередности ввода проб, что привело к мысли о наличии систематической ошибки. В таблице приведены данные о концентрации исследуемых растворов, а также разность времен удерживания по сравнению с первой точкой калибровки (ΔRt). Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Времена удерживания калибровочных точек при фосфатном буфере 0,05 М (pH=4,56)

Концентрация (мг/л)	ΔRt (мин)
100	-
50	0,175
25	0,325
12,5	0,585
6,25	0,893

Поэтому нами было принято решение о подборе более подходящего буфера. Были опробованы другие буферы, но наиболее приемлемым стал боратный буфер 0,05 М (pH=4,56). Данные приведены в таблице 2 ниже.

Таблица 2. Времена удерживания калибровочных точек при боратном буфере 0,05 М (pH=4,56)

Концентрация (мг/л)	ΔRt (мин)
100	-
50	0,218
25	0,322
12,5	0,296
6,25	0,105

При использовании боратного буфера наблюдалась хорошая воспроизводимость времен удерживания, корреляционная зависимость, исчезли побочные пики, а также удалось снизить время анализа. Полученная калибровочная кривая и результаты ее обработки приведены на рис. 1.

Далее была проведена валидация методики. Шесть образцов табака «Вирджиния» за шесть дней были приготовлены и проанализированы при помощи описанной методики. При анализе результатов были выявлены следующие погрешности: при расчете повторяемости были определены следующие значения: относительное стандартное отклонение повторяемости $RSD_r=15,9$, а также стандартное отклонение повторяемости $SD_r=3,1\%$.

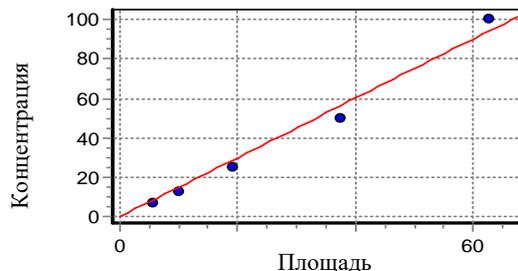


Рис. 1. Калибровочная кривая. Уравнение калибровочной кривой: $y=1.4999 \cdot x$ $R= 0.9963$

При расчете воспроизводимости были определены следующие значения: относительное стандартное отклонение воспроизводимости $RSD_{IP}=13,1$ и стандартное отклонение воспроизводимости $SD_{IP}=2,2\%$

После проведения эксперимента по выбранной ранее методике капиллярного электрофореза, были получены следующие результаты по содержанию никотина в образцах (рис. 2), где наибольшее содержание никотина (мг/100 г) имеет махорка «Желтая 109» (406,42 мг/100 г), а наименьшее – табак «Вирджиния» (145,21 мг/100 г).



Рис. 2. Экспериментальные данные определения концентрации никотина в различных сортах табака и махорки

Заключение

Модифицированная методика определения никотина методом капиллярного электрофореза с косвенным фотометрическим детектированием в фосфатном буфере отличается от имеющейся в литературе и рекомендованной фирмой производителем методики «Люмекс» более устойчивым воспроизведением условий электрофореза и отсутствием дрейфа времени удерживания. В результате экспериментов отработана оптимальная методика для определения никотина из растительного сырья, а также были получены значения по содержанию никотина в некоторых видах табака и махорки.

Список литературы

1. Мокшина Н. Я. и др. Экстракция никотиновой кислоты из водно-солевых сред // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Vol. 6. № 2. P. 332.
2. Кудряшов А. П., Кириштейнер О. А., Бондарук О. Д. Выделение и очистка алкалоидов из *Nicotiana tabacum* и *Chelidonium majus*. – 2011.
3. Никоноров В. В., Лифшиц Л. М., Киреева М. С. Определение никотина в табаке методом капиллярного электрофореза // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Физика. Химия. – 2014. – Vol. 1. – № 2.

УДК 541.8: 537.226

Артемкина Ю.М., Акимова И.А., Дуров В.А., Щербаков В.В.

РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ ИОНАМИ И УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Акимова Ирина Алексеевна, аспирант факультета естественных наук РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: akimosha1@yandex.ru;

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

Дуров Владимир Алексеевич, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, e-mail:

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

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

Проведена оценка между частицами в идеальном газе, а также в растворах электролитов в широком интервале концентраций. В газообразном состоянии при нормальных условиях между молекулами воды расстояние равно 33,4 Å, что соответствует двенадцати диаметрам молекул H₂O. Высказано предположение о том, что в «идеальных» водных растворах расстояние между растворенными частицами (молекулами и ионами) также не должно превышать 33,4 Å. Для различных типов (I-I, I-II, I-III и др.) электролитов это условие выполняется, если концентрация раствора не превышает 0,01 моль/л, т.е. находится в области, которая описывается теорией Дебая-Гюккеля. Установлено, что максимум на зависимости удельной электропроводности водных растворов неорганических солей наблюдается когда молекул растворителя уже не хватает для полной сольватации ионов. Расстояние между ионами в растворе при этом таково, что между ними не помещается две молекулы растворителя.

Ключевые слова: водные растворы электролитов, удельная электропроводность, расстояние между ионами, граница полной сольватации

DISTANCE BETWEEN IONS AND ELECTRIC CONDUCTIVITY OF OF CONCENTRATED AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS

Artemkina Yuliya Mikhaylovna, Akimova Irina Alekseevna, Durov Vladimir Alekseevitch.*, Shcherbakov Vladimir Vasilievich.

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

*Moscow State University

The distance between particles in an ideal gas, as well as in electrolyte solutions in a wide range of concentrations, was determined. In a gaseous state, under normal conditions, the distance between water molecules is 33.4 Å, which corresponds to twelve diameters of H₂O molecules. It has been suggested that in "ideal" aqueous solutions, the distance between the dissolved particles (molecules and ions) should also be at least 33.4 Å. For various types (I-I, I-II, I-III, etc.) of electrolytes, this condition is satisfied if the concentration of the solution does not exceed 0.01 mol/l, i.e. is in the region described by the Debye-Hückel theory. It was found that the maximum in the dependence of the electrical conductivity of aqueous solutions of inorganic salts is observed when the solvent molecules are already insufficient for the complete solvation of ions. The distance between the ions in the solution is such that two solvent molecules are not placed between them.

Keywords: aqueous electrolyte solutions, electrical conductivity, distance between ions, boundary of complete solvation

Повышение удельной электропроводности (ЭП) в разбавленных растворах электролитов при возрастании их концентрации происходит в результате увеличения количества ионов. В концентрированных растворах, при достаточной растворимости, наблюдается максимум на зависимости удельной ЭП κ от концентрации c электролита [1-6]. Появление максимума на зависимости $\kappa = f(c)$ в растворах сильных электролитов может быть объяснено на основе

представления о границе полной сольватации (ГПС) [7].

В разбавленных водных растворах молекулы растворителя находятся в избытке, все ионы сольватированы и разделены молекулами воды. При концентрации, отвечающей ГПС, все молекулы растворителя уже связаны в сольватных оболочках ионов. Дальнейшее повышение концентрации электролита приводит к ассоциации ионов, поскольку молекул растворителя уже не хватает для полной сольватации всех катионов и анионов. Это

приводит к снижению удельной ЭП при увеличении содержания электролита в концентрированном растворе.

Прежде чем определить расстояние между ионами в растворе, оценим эту величину для идеального газа, находящегося при нормальных условиях. Приходящийся на одну молекулу идеального газа объем V равен

$$V=22,4 \cdot 10^{-3}/6,02 \cdot 10^{23}=3,72 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3.$$

Считая, что каждая молекула газа находится в центре куба объемом $3,72 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$, среднее расстояние между соседними молекулами d будет равно ребру куба, т.е. $33,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ($33,4 \text{ \AA}$). Диаметр молекулы воды $d(\text{H}_2\text{O})$ равен $2,76 \text{ \AA}$. Для воды, находящейся в состоянии идеального газа можно, таким образом, оценить расстояние между молекулами в единицах $d(\text{H}_2\text{O})$: $33,4/2,76=12,10 \approx 12$. Таким образом, если расстояние между молекулами воды в газовой фазе в 12 раз больше $d(\text{H}_2\text{O})$, то межмолекулярное взаимодействие между молекулами H_2O отсутствует и система может рассматриваться как идеальный газ.

В водных растворах электролитов расстояние между ионами будет зависеть от концентрации c (моль/л). Если одна молекула электролита при

диссоциации образует n ионов, то на один ион в растворе приходится объем, равный

$$V = \frac{10^{-3}}{nN_a c}, \text{ м}^3. \quad (1)$$

Среднее расстояние между ионами в растворе окажется равным:

$$d = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{nN_a c}} = \frac{11,84 \cdot 10^{-10}}{\sqrt[3]{nc}}, \text{ м}. \quad (2)$$

В выражении (2) n – число частиц, на которые диссоциирует молекула растворенного вещества. Для неэлектролита $n=1$, для I-I электролита (NaCl) $n=2$, для I-II (CaCl_2) $n=3$, для I-III (AlCl_3) $n=4$, для II-III ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) $n=5$. Из уравнения (2) следует, что в 1 М растворе неэлектролита, также как и в 0,5 М растворе I-I электролита со степенью диссоциации 100 %, среднее расстояние между растворенными частицами составляет $11,84 \text{ \AA}$. Рассчитанные по уравнению (2) величины расстояний d между растворенными в воде частицами (молекулами, ионами) в растворах различных концентраций приведены в табл. 1.

Таблица 1. Расстояния (d) между растворенными в воде частицами (молекулами, ионами) в растворах различных концентраций и число молекул воды (m), которые могут располагаться между этими частицами

c , моль/л	n					
	d, m	1	2	3	4	5
0,001	$d \cdot 10^{-10} \text{ м}$	119	94,0	82,2	74,7	69,3
	m	43	34	~30	27	25
0,01	$d \cdot 10^{-10} \text{ м}$	55,0	43,7	38,2	34,7	32,2
	m	20	~16	~14	12-13	~12
0,1	$d \cdot 10^{-10} \text{ м}$	25,5	20,3	17,7	16,1	14,9
	m	9,24	7,36	6,41	5,83	5,40
1,0	$d \cdot 10^{-10} \text{ м}$	11,9	9,41	8,22	7,47	6,93
	m	4,31	3,41	2,98	2,71	2,51
10,0	$d \cdot 10^{-10} \text{ м}$	5,5	4,37	3,82	3,47	3,22
	m	2,0	1,58	1,38	1,26	1,17

Диаметр молекулы воды составляет $2,76 \text{ \AA}$. Зная среднее расстояние между ионами в растворе, табл.1, можно также оценить число молекул растворителя m , которые могут располагаться между ионами в растворе. Рассчитанные величины расстояния между частицами в растворе для различных концентраций c и значений n приведены в табл. 1.

Если сравнить полученные значения m (табл. 1) с гипотетическим числом молекул воды, которые располагаются в идеальном газе (12), то можно высказать следующее предположение. Если между частицами в растворе располагается 12 и более молекул воды, то такой раствор может рассматриваться как «идеальный раствор» и для него, в частности, будет справедлива теория Дебая-Гюккеля. Для водных растворов электролитов различного типа этому условию будут соответствовать концентрации, не превышающие

0,01 М. Эта область концентраций водных растворов электролитов как раз и описывается теорией Дебая-Гюккеля.

Из приведенных в табл. 1 данных можно также сделать следующие выводы.

1. Разбавленные растворы. При $C \leq 0,01 \text{ М}$ расстояние между ионами в растворе больше, чем в газообразной воде ($33,4 \text{ \AA}$). Диаметр молекулы воды равен $2,76$ - у неэлектролита между молекулами при $C=0,01 \text{ М}$ оказывается более $\sim 33,4:2,76=20$ молекул воды, у NaCl – более $43,7:2,76=16$. У сульфата алюминия (5 ионов) – 12. Для описания свойств растворов можно использовать классическую теорию растворов электролитов (Дебая-Гюккеля).

2. Концентрированные растворы. При $C \geq 1,0 \text{ М}$ у неэлектролита между молекулами растворенного вещества оказывается менее 4,31 молекул воды, у NaCl – менее 3,41. У сульфата алюминия – менее 2,5. В этих растворах уже нельзя

не учитывать межмолекулярное взаимодействие при описании их свойств.

3. Очень концентрированные растворы (10 М). У неэлектролита между его молекулами в водном растворе помещается всего две молекулы воды. В гипотетических растворах электролитов со степенью диссоциации равной 100% между ионами электролита уже не может поместиться даже две молекулы воды (для соляной кислоты $m=1,58$, для серной кислоты – $m=1,38$). В этих растворах уже не все ионы имеют свои гидратные оболочки. Концентрации молекул растворителя и растворенного вещества соизмеримы. Расстояния между ионами в растворах малы, что закономерно, приводит к их ассоциации.

При повышении концентрации электролита удельная электропроводность (ЭП) водных растворов хлоридов лития, кальция и алюминия проходит через максимум [1,2]. Существование концентрационного максимума удельной ЭП в этих растворах можно теперь объяснить особенностями сольватации ионов электролита молекулами растворителя с учетом расстояний между ионами в растворе.

Концентрация раствора, при которой все молекулы воды связаны в гидратных оболочках ионов, может быть рассчитана на основе величин координационных чисел (К.Ч.) ионов. Для водных растворов LiCl , CaCl_2 и AlCl_3 принимаем следующие значения К.Ч. ионов: Li^+ – 4, Ca^{2+} , Al^{3+} – 6. Для иона Cl^- возможные значения К.Ч. 6 и 8. Молярность воды – 55,5 моль/л. В результате получаем:

$$c_{(\text{ГПС})}(\text{LiCl})=55:(4+6)=5,5 \text{ М};$$

$c_{(\text{ГПС})}(\text{CaCl}_2)=55:(6+2\cdot6)=3,0 \text{ М}$ (2,5 М, если К.Ч. аниона хлора равно 8);

$c_{(\text{ГПС})}(\text{AlCl}_3)=55:(6+3\cdot6)=2,3 \text{ М}$ (1,8 М, если К.Ч. аниона хлора равно 8).

Оценка по формуле (2) расстояния между ионами в 5,5 М растворе LiCl дает величину $d=5,33 \text{ \AA}$. Делим полученное значение d на диаметр молекулы воды (2,76) и получаем, что между ионами в 5,5 М растворе LiCl находится 1,93, т.е. ~ 2 молекулы воды. В 2,5 М растворе CaCl_2 ($n=3$) $d=5,67 \text{ \AA}$. Между ионами в растворе будет располагаться $5,67:2,76=2,05$ молекул воды. В 2,3 М растворе AlCl_3 получаем при $n=4$: $d=5,65 \text{ \AA}$. Или между ионами в этом растворе окажется $5,65:2,76=2,05$ молекул

воды. Т.е. одна у катиона, вторая – у анионов. Найденные таким образом значения концентраций водных растворов хлоридов лития, кальция и алюминия соответствуют максимуму удельной ЭП рассматриваемых растворов электролитов [1,2]. При этих концентрациях все молекулы растворителя (воды) оказываются связаны в гидратных оболочках ионов и свободные (несвязанные) молекулы растворителя в растворе отсутствуют.

При концентрации, превышающей ГПС, наступает координационная десольватация. Поскольку катионы сольватированы сильнее, чем анионы, десольватируются в первую очередь анионы. Лишенные гидратных оболочек анионы образуют, по-видимому сольваторазделенные ионные пары, в которых у катионов остаются сольватные оболочки.

Список литературы

1. Lobo V.M.M., Quaresma J.L. Handbook of electrolyte solutions. –Amsterdam:, Elsevier. –1989. Pt. A. –1268 p.p, Pt. B. P.1169-2353.
2. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. –«МИР». М.: 1980. –365 с.
3. Иванов А.А. Электропроводность водных растворов кислот и гидроксидов // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1989. Т. 32 (10). С. 13 – 16.
4. Щербаков В.В. Закономерности электропроводности концентрированных водных растворов сильных электролитов //Электрохимия. 2009. Т. 45. № 11. С. 1394-1397.
5. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Ермаков В.И. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей М.: –Saarbrucken, Palmarium Academic Publishing. 2012. -125 с.
6. Артемкина Ю.М., Загоскин Ю.Д., Саркисян А.Э., Щербаков В.В. Закономерности в электропроводности концентрированных водных растворов сульфатов некоторых переходных металлов //Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 2 (142). С. 29-34.
7. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия. 1968. 352 с.

УДК 544.4

Богатов Н.А., Савина А.С., Болдырев В.С.

СОНОХИМИЧЕСКОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ДИМЕРНОЙ ФОРМЫ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО

Богатов Никита Алексеевич, ассистент кафедры физики; e-mail: nikitabogatov@list.ru

Савина Анастасия Сергеевна, ассистент кафедры физики;

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

Болдырев Вениамин Станиславович, к.т.н., доцент кафедры химии;

Московский государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия.

В данной статье представлены результаты влияния низкочастотных аксиальных колебаний на реакцию димерной формы метиленового синего с аскорбиновой кислотой. Приведены кинетические кривые сонохимического процесса.

Ключевые слова: окислительно-восстановительные реакции, низкочастотные воздействия, звукохимические процессы, эффект ингибирования.

SONOCHEMICAL INHIBITION OF THE OXIDATIVE-REDUCTION REACTION OF THE DIMERIC FORM OF METHYLENE BLUE

Bogatov Nikita Alekseevich, Savina Anastasiya Sergeevna, Boldyrev Veniamin Stanislavovich*

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

*Bauman Moscow State Technical University

This article presents the results of the influence of low-frequency axial vibrations on the dimeric form of methylene blue with ascorbic acid. The kinetic curves of the sonochemical process are presented.

Keywords: redox reactions, low-frequency effects, sound chemical processes, inhibition effect.

До середины прошлого столетия низкочастотный аксиальные колебания не представляли особенного интереса в области химии и химической технологии. Это было обусловлено малой энергетической ёмкостью таких воздействий. Но в 80-е годы рядом отечественных коллективов было установлено, что в низкочастотных акустических полях могут происходить различные химические процессы, такие как: дегазация жидкостей, эмульгирование, диспергирование, очистка поверхности и др. [1]. В последнее десятилетие были получены новые экспериментальные результаты. В частности, был обнаружен эффект оптимальной частоты, при которой скорость химического превращения значительно увеличивается (в зависимости от типа реакции, константа скорости может меняться на порядок). Установлено, что в поле низкочастотных аксиальных воздействий, супрамолекулярные соединения - хелаты (исследования проводились над йод-поливинилпирролидон) и клатраты (исследования проводились над амилоидин и амилопектоиодин) - претерпевают диссоциацию. Этот процесс является необратимым, что принципиально отличает его от термического воздействия на амилоидин и амилопектоиодин. Это подтверждает идею, что, несмотря на возможность локального разогрева исследуемых растворов в поле низкочастотных воздействий, акустическое воздействие отличается от термического и является более сложным и многофакторным. Получены результаты, что колебания инфразвукового и начала звукового диапазона могут ускорять процесс гомогенизации как однофазной, так и двухфазной среды. А также, могут значительно ускорять процесс гомогенизации высоковязких веществ, что является одной из

сложностей современной химической промышленности [2].

Представленная работа посвящена исследованию влияния низкочастотных аксиальных колебаний (5-30 Гц) на окислительно-восстановительную реакцию димерной формы тиазинового красителя метиленового синего с аскорбиновой кислотой. Экспериментальный стенд представляет собой линейный колебательный контур (спроектированный на основе низкочастотного динамика), на который посредством генератора сигналов (генератор сигналов специальной формы Г6-26) через усилитель (подающий напряжение 5 В на колебательный контур) подается возбуждение определенной частоты, амплитуды и формы сигнала, которое посредством фторопластового поршня вводится в исследуемую систему. Реактор, в котором происходит сонохимическое превращение, представляет собой мерный цилиндр (плоскодонный) на 100 мл (который заполнен на 50 мл исследуемым раствором). Все характеристики установки, такие как добротность, резонансная частота, полоса пропускания и т.д. описаны достаточно подробно в работах [2,3]. Изменения в кинетике процесса деколоризации димерной формы метиленового синего с аскорбиновой кислотой определялись методом абсорбционной спектроскопии (спектрофотометр ПЭ-5400).

Фиксировалось изменение оптической плотности в течение 10 мин в растворах, подвергавшихся действию аксиальных колебаний, и в растворах, находившихся вне их действия. Спектр водного раствора метиленового синего (рис. 1) позволяет определить длины волн для мономерной ($\lambda = 665$ нм), димерной ($\lambda = 615$ нм) и тримерной ($\lambda = 500$ нм) форм. Нами в других работах были определены кинетические параметры для мономерной формы красителя [4,5]. Поэтому наш интерес был

сфокусирован на исследовании димерной формы красителя и сопоставление результатов с ранее полученными экспериментальными данными для мономерной формы [5].

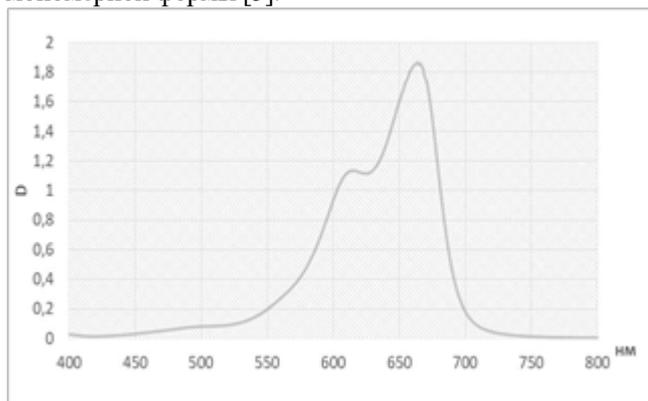


Рис. 1 Спектр оптической плотности метиленового синего.

Экспериментально получены кинетические кривые звукохимического процесса для различных частот (в данной работе представлены результаты для 7 Гц (рис. 2)) и процесса перемешивания магнитной мешалкой (так же для 7 Гц (рис. 3)). Из полученных результатов можно сделать вывод, что несмотря на большую диффузионную составляющую в низкочастотных колебаниях, роль перемешивания не настолько велика и не является причиной эффекта ингибирования реакции. При этом, возможно, перемешивание может являться сопутствующим фактором, способствующим появлению этого эффекта. Отметим, что для мономерной формы были получены аналогичные результаты [5].

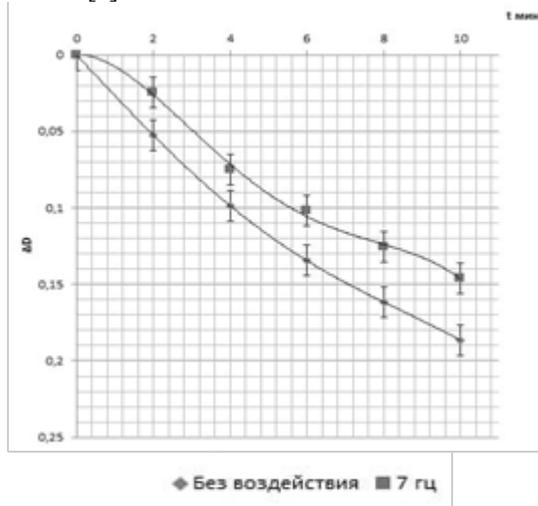


Рис. 2 Влияние низкочастотных аксиальных колебаний (7 Гц) на кинетику процесса деколоризации димерной формы метиленового синего с аскорбиновой кислотой

Как результат можно отметить, что в рассматриваемой реакции наблюдается своеобразный эффект ингибирования звукохимического процесса. При введении низкочастотных колебаний в растворе замедляются процессы восстановления димерной формы красителя метиленового синего. Необходимо учитывать, что не только аскорбиновая кислота может восстанавливать молекулу димерной формы метиленового синего. Тиазиновый краситель также может возвращать промежуточную

полуокисленную форму аскорбиновой кислоты – монодегидроаскорбиновую кислоту – обратно в исходную форму.

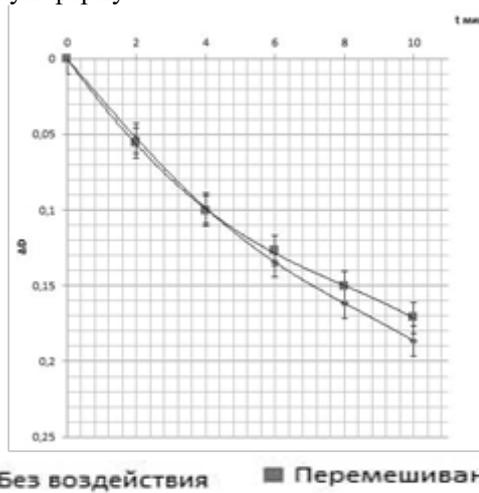


Рис. 3 Влияние перемешивания (7 Гц) на кинетику процесса деколоризации димерной формы метиленового синего с аскорбиновой кислотой

Представленные результаты показывают, что кинетика протекания окислительно-восстановительных систем может изменяться при воздействии низкочастотных колебаний. Экспериментально обнаружена окислительно-восстановительная система, состоящая из био-химически активных компонентов, в которой под действием внешнего низкочастотного аксиального воздействия процессы не ускоряются, а замедляются как для мономерной, так и для димерной формы. Установлено, что кинетические кривые при низкочастотном воздействии значительно отличаются от кинетической кривой реакции в отсутствие внешнего воздействия. Обнаружено отличие кинетических кривых при диффузионном и инфразвуковом воздействиях.

Список литературы

1. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – М.: Химия. – 1986. – 288с.
2. Болдырев В.С. Действие низкочастотных колебаний на биохимически активные структуры: дис. ... канд. тех. наук. М., 2013. 118 с.
3. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоидин и амилопектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады академии наук. – 2012. – Т. 446. – № 4. – С. 446-470.
4. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев А.Л. Особенности окислительно-восстановительного процесса в поле низкочастотного воздействия // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные Науки – 2020. – №1. – С.80-90
5. Богатов Н.А., Савина А.С. Особенности кинетики модельной реакции метиленового синего с аскорбиновой кислотой в поле низкочастотных воздействий // Тезисы VII Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию Уральского федерального университета ФИЗИКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ ФТИ-2020. – 2020. – С. 489 – 490

УДК 546.185:541.18

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

НАНОРАЗМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА

Захаров Николай Алексеевич, д.ф.-м.н., гл. н. с., e-mail: zakharov@igic.ras.ruИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119991, Москва, Ленинский пр., 31;**Орлов Максим Андреевич**, студент, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

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

Шелехов Евгений Владимирович, к.ф.-м.н., ст.н.с., НИТУ «МИСиС», Москва, Россия;**Киселёв Михаил Романович**, к.ф.-м.н., ст.н.с., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия;**Матвеев Владимир Васильевич**, к.ф.-м.н., ст.н.с. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия;

Совместным осаждением из раствора, содержащего CaCl_2 , водный раствор аммиака, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и карбоксиметилцеллюлозу $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{COOH})_x)]_n$, $x = 0,08 - 1,5$; КМЦ), синтезирован органоминеральный композит (ОМК) на основе наночастиц (НЧ) гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) и КМЦ. С использованием методов физико-химического анализа определены состав, морфологические особенности, кристаллографические характеристики ОМК ГА/КМЦ.

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

NANOCOMPOSITE CALCIUM HYDROXYAPATITE – CARBOXYMETIN CELLULOSE

Zakharov Nikolay Alekseevich ^{*1}, Orlov Maxim Andreevich ², Sheleckov Evgeniy Vladimirovich ³, Kisilev Michail Romanovich ⁴, Matveev Vladimir Vasilievich ⁴¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia³ NITU “MISiS”, Moscow, Russia⁴ Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia⁵ RUT (MIIT), Moscow, Russia

An organic–mineral composite of hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA) nanoparticles and carboxymethyl cellulose $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{COOH})_x)]_n$, $x = 0,08 - 1,5$; CMC) is synthesized via coprecipitation from a solution containing CaCl_2 , aqueous ammonia, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and CMC. With application of physical and chemical methods the composition, morphological and crystallography characteristics of composites HA/CMC was estimated.

Keywords: hydroxyapatite, carboxymethyl cellulose, composite, synthesis, properties

В настоящее время значительный интерес исследователей привлекают органоминеральные композиты (ОМК) на основе биосовместимых фосфатов кальция и полисахаридов. Это в большой степени связано с биосовместимостью, биорастворимостью, пластичностью и способностью к адгезии таких ОМК [1], а также рядом их уникальных характеристик, к числу которых следует, прежде всего, отнести способность устанавливать связи с хрящевой тканью [2] и возможность создавать на их основе ОМК с регулируемой растворимостью ГА в плазме крови [3].

В число задач представленного исследования входило изучение влияния природного полимера карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{COOH})_x)]_n$, $x = 0,08 - 1,5$ [4] на образование ГА в ходе его осаждения из водного раствора и изучение влияния условий синтеза и последующей обработки синтезированных ОМК на их основные физико-химические характеристики.

Синтез ОМК проводили осаждением из водного раствора, содержащего CaCl_2 , водный раствор аммиака, КМЦ (10 масс.%), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при pH 10, отношении $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,67$, концентрациях $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и КМЦ в исходном растворе 0,05 мол/л и 0,05 %, соответственно. Синтез проходил в продолжение 14 суток при комнатной температуре при постоянном перемешивании раствора. В ходе синтеза контролировали значение pH в растворе, содержание кальция (комплексометрический метод) и фосфора (весовой хинолинмолибдатный метод) в растворе [5]. Образовавшийся после отстаивания (24 ч) осадок фильтровали, отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Отжиг в течение 2 ч порошкообразных образцов проводили на воздухе при температуре 1000 °С.

Слабое разрешение и уширение линий рентгеновского спектра, синтезированного ОМК в характерной области $2\Theta = 32^\circ$ ($\sim 31,83^\circ$, $32,10^\circ$ и $32,90^\circ$) по результатам РФА (рис. 1) позволяет

констатировать низкую степень кристалличности образующегося ГА в составе ОМК, аналогичную таковой для ГА костной ткани [6], тенденцию к его текстурированию и образование конгломератов наночастиц (НЧ) ГА (~12 нм) с размерами порядка 200 нм. Рентгеновские спектры ОМК воспроизводят практически все линии спектра индивидуального стехиометрического ГА. В то же время, искажение дифракционных линий ОМК и изменение, по сравнению с ГА высокой степени кристалличности, параметров решетки ГА в ОМК позволяет предположить участие молекул КМЦ в формировании кристаллической решетки ГА.

Характерные полосы поглощения в ИК спектрах синтезированных ОМК (рис. 2) также свидетельствует об образовании ГА в ходе реакции осаждения из раствора. В средней части ИК диапазона НЧ ГА проявляют все пики, относящиеся к гидроксильной (ОН) и фосфатной (PO_4^{3-}) функциональным группам ГА. Характеристические полосы поглощения, связанные с группами PO_4^{3-} [6], фиксируются в области 470, 571, 603, 962, 1035 и 1090 см^{-1} (рис. 2а). Деформационные и валентные колебания OH^- групп имеют место соответственно на частотах 3575 и 634 см^{-1} . Широкие пики поглощения с центрами на частотах около 1640 и 3447 см^{-1} связаны с адсорбированной ГА водой.

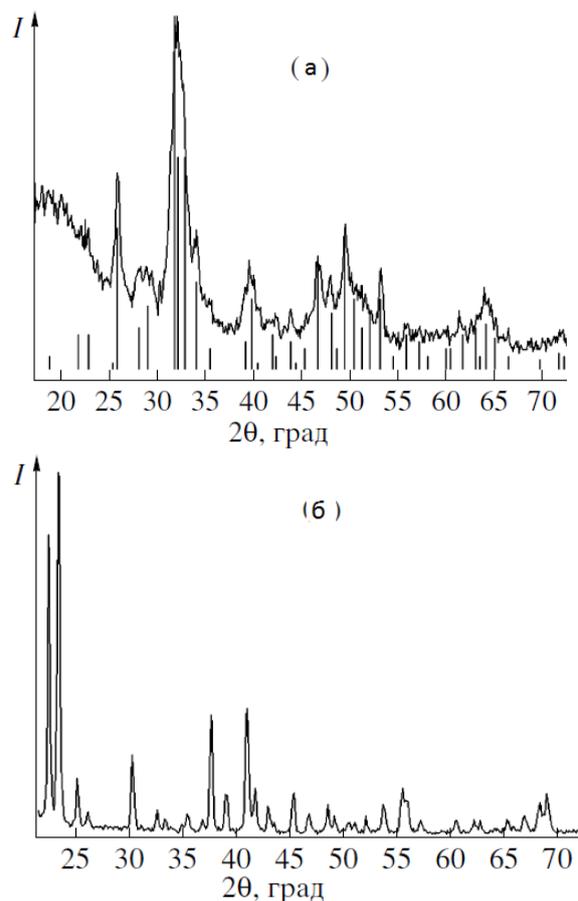


Рис. 1. Диффрактограммы ОМК (а) и продукта обжига ОМК (2 ч, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) (б).

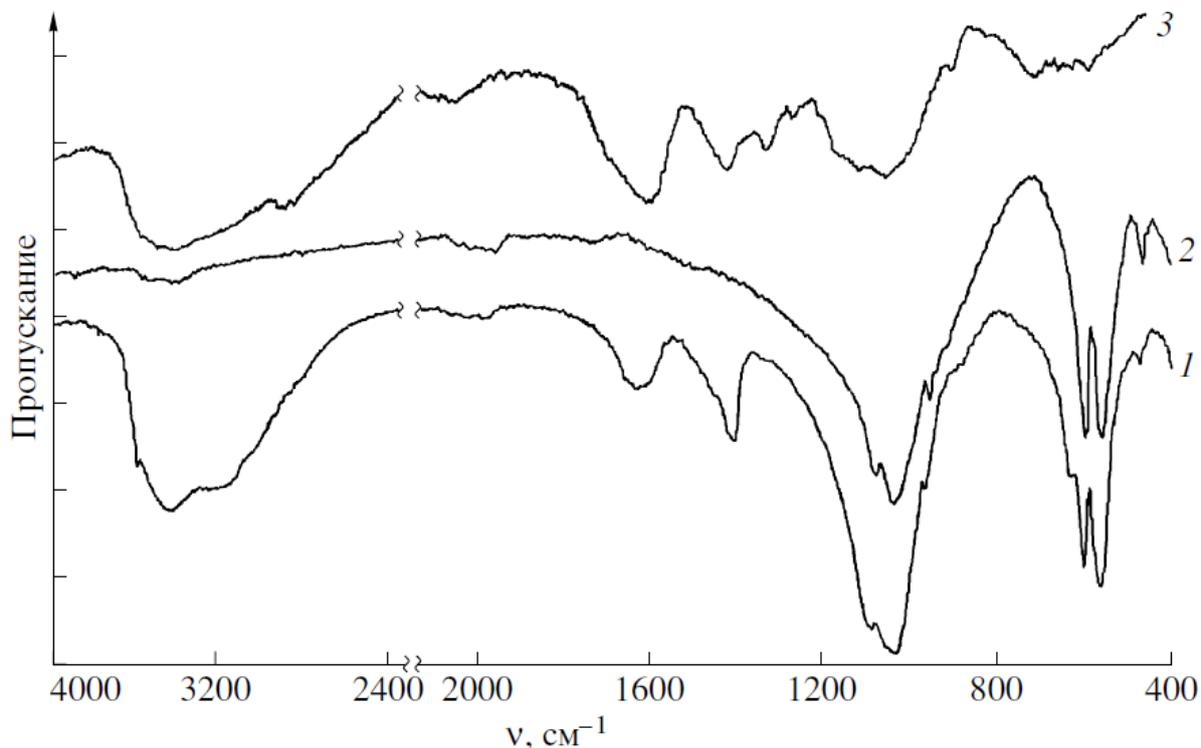


Рис. 2. ИК спектры ОМК после высыхания на воздухе (1), исходного реактива КМЦ (2) и продукта обжига ОМК (2 ч, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) (3)

Образование агломератов НЧ ГА с размерами порядка 200 нм в однородном по составу ОМК, подтвержденное результатами электронной микроскопии (рис. 3) характерно для морфологии

синтезированных ОМК. Объединяясь между собой, эти агломераты (рис. 5г) образуют пористую структуру (рис. 3) с размерами пор около 1 – 3 мкм и характерным рельефом поверхности ОМК.

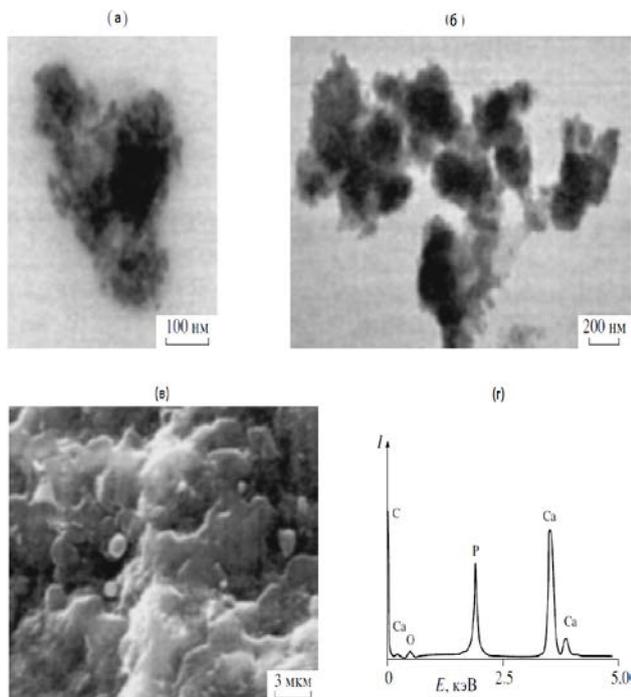


Рис. 3. Результаты исследования ОМК методами просвечивающей (а, б) и сканирующей (в, г) электронной микроскопии

Пористая структура (рис. 3в) с размерами пор около 1 – 3 мкм и характерным рельефом поверхности синтезированных ОМК оптимальна для

взаимодействия имплантата на его этих ОМК с тканями организма и положительно сказывается на замедлении мобилизации ГА из внедренного имплантата.

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

Список литературы:

1. Purna S.K., Babu M. Collagen dressing: a review // Burns. - 2000. - V. 26. - P. 54-62.
2. Suh J.K.F., Matthew H.W.T. Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review // Biomaterials. - 2000. - V. 21. - P. 2589-2598.
3. Murugan R., Ramakrishna S. Bioresorbable composite bone paste using polysaccharide based nano hydroxyapatite // Biomaterials. - 2004. - V. 25. - P. 3829-3835.
4. Aoki H. Medical application of hydroxyapatite // St. Louis: Ishiyaku Euro America. - 1994. - P. 13.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия. - 1970. - С. 172.
6. Webster T.J., Siegel R.W., Bizios R. Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics // Biomaterials. - 2000. - V. 21. - P. 1803-1810.

УДК 544.164

Долженко А.Ю., Селивантьев Ю.М., Колоколов Ф.А.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИН-2,9-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Долженко Ангелина Юрьевна, студентка 2 курса магистратуры факультета химии и высоких технологий, e-mail: an.dolzhenko@mail.ru

Селивантьев Юрий Михайлович, студент 2 курса магистратуры факультета химии и высоких технологий; Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

Колоколов Федор Александрович, к.х.н., декан факультета естественных наук, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В данной статье рассматривается получение комплексных соединений лантанидов с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой и использование их в качестве перспективных люминофоров. Для исследуемого лиганда и полученных комплексов установлено их строение, определены люминесцентные характеристики. Из полученных комплексных соединений комплекс с европием(III) можно рекомендовать как перспективный люминофор, а так же на его основе методом SpinCoating получена пленка, с характерной люминесценцией.

Ключевые слова: комплексные соединения, люминесценция, лантаниды, 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновая кислота.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND LUMINESCENT PROPERTIES OF COMPLEX COMPOUNDS OF LANTHANIDES WITH 1,10-PHENANTHROLINE-2,9-DICARBOXYLIC ACID

Dolzhenko Angelina Yurievna, Selivantiev Yuri Mikhailovich, *Kolokolov Fedor Alexandrovich

Kuban State University, Krasnodar, Russia; *Russian Chemical Technical University. DI Mendeleev, Moscow, Russia

The paper deals with the preparation of complex compounds of lanthanides with 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid and the use as the perspective luminophores. The structure of the ligand and the prepared complexes was studied, and luminescent properties were determined. Among the prepared complex compounds, the coordination compound with europium(III) might be recommended as the perspective luminophore. Using the SpinCoating method, a film with characteristic luminescence was also prepared.

Keywords: complex compounds, luminescence, lanthanides, 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid.

Люминесцентные тонкопленочные материалы на основе координационных соединений лантанидов в настоящее время относятся к наиболее перспективным для создания электролюминесцентных устройств, сорбционных и хемосенсорных систем, а также светотрансформирующих покрытий [1]. Одними из перспективных соединений являются карбоксилаты лантанидов [2].

В работе [3] было показано, что введение в состав комплексов лантанидов гетероциклических дииминов (2,2-дипиридила, 1,10-фенантролина и др.) приводит к увеличению их квантового выхода люминесценции. Авторы связывают это с вытеснением молекул воды из координационной сферы и с участием нейтральных лигандов в механизме передачи энергии возбуждения иону лантанида. Поэтому можно ожидать, что комплексные соединения лантанидов с гетероароматическими основаниями, имеющими карбоксильные группы, будут обладать высокой устойчивостью, простотой получения и высокими квантовыми выходами люминесценции.

В работах [4, 5] описаны комплексные соединения 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (H₂PDA) с ионами Eu³⁺ и Tb³⁺, которые обладают фото-, термо-стабильностью и указано, что комплекс с Eu³⁺ интенсивно люминесцирует в видимой области, однако полных и систематических

исследований люминесценции данных комплексных соединений проведено не было.

В связи с этим целью работы являлся синтез и изучение спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений лантанидов с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой, а также тонкопленочных материалов на их основе.

Комплексные соединения Eu³⁺, Tb³⁺, La³⁺ и Gd³⁺ с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой были синтезированы из водно-спиртовых растворов, содержащие соль иона лантанида и лиганд в соотношении 2:3 соответственно, pH раствора смеси довели до постоянного значения путем добавления гидрокарбоната натрия во избежание образования гидроксокомплексов. Полученные комплексные соединения по данным элементного анализа имеют состав [Ln₂PDA₃(H₂O)₂]₂·4H₂O, где Ln = Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, La³⁺.

Методом термогравиметрии было определено, что комплексные соединения лантанидов с H₂PDA термостабильны до 400°C. До 120°C наблюдался эндотермический эффект, что связано с потерей внешнейсферной воды, а в области 120-400 °C наблюдалась частичная потеря массы без каких-либо видимых эффектов, что связано с отщеплением координационной воды. После 400°C проявлялся видимый экзоэффект, который соответствует

термоокислительной деструкции. Остаточная масса соответствует оксиду лантанида.

По данным анализа ИК-спектров полученных комплексных соединений и исходной кислоты установлено, что лиганд в комплексных соединениях лантанидов находится в ионизированной форме, так как исчезает полоса поглощения валентных колебаний связи C=O карбоксильной группы и наблюдаются полосы поглощения валентных симметричных и асимметричных колебаний депротонированной карбоксильной группы. По данным ИК-спектров определено, что разность частот асимметричного и симметричного валентных колебаний $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ для синтезированных комплексных соединений превышает значение 225 см^{-1} , что свидетельствует о монодентатной координации карбоксильных групп с ионами лантанидов(III). По смещению полосы валентных колебаний C=N в ароматическом кольце можно предположить, что ион лантанида координирует и с атомом азота.

В ^1H ЯМР спектре комплекса лантана(III) наблюдается синглет и два дублета в области 8,2-8,7 м.д., соответствующие сигналам эквивалентных протонов -NH-группы 1,10-фенантролинового кольца. Аналогичные сигналы, а также сигнал протона карбоксильной группы при 10,3 м.д., наблюдали в спектре 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты. В ^1H ЯМР спектре комплексного соединения La^{3+} отсутствует резонансный сигнал протона карбоксильной группы при $\delta \sim 10-11$ м.д., присутствующий в спектре исходного лиганда, а так же наблюдается небольшое уширение пиков и их сдвига, что свидетельствует об образовании комплексного соединения.

Из совокупности полученных данных следует, что структура синтезированных соединений соответствует описанной ранее [5] (рис. 1): асимметричный фрагмент комплекса с Eu^{3+} содержит два уникальных атома Eu, три аниона лиганда и две координированные молекулы воды. Четыре атома кислорода и четыре атома азота от двух замещенных анионов лиганда связаны в координационной сфере с центром одного атома лантанида, что наиболее близко соответствует додекаэдру. Другой атом лантанида координируется с двумя атомами азота от одного аниона лиганда и с четырьмя атомами кислорода от трех анионов, а также с двумя внутрисферными молекулами воды.

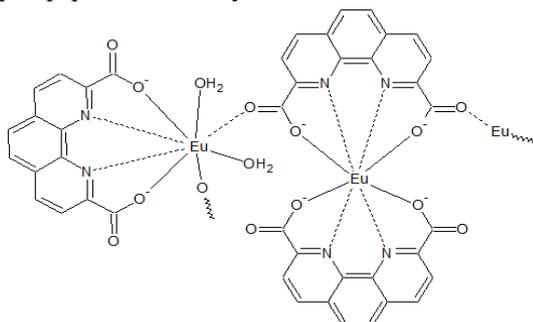


Рис. 1. Предполагаемая структура комплексного соединения $[\text{Eu}_2(\text{PDA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Для определения значения энергии возбужденного триплетного состояния анионной формы лиганда был записан спектр фосфоресценции гадолиниевого комплекса при температуре жидкого азота (77 К). Край полосы фосфоресценции в коротковолновой области при деконволюции этой полосы соответствует 0-0 переходу [2]. В нашем случае это значение составляет величину 20230 см^{-1} . Из полученных комплексных соединений комплекс Tb^{3+} не обладает люминесценцией, поскольку его излучающий уровень расположен выше триплетного состояния лиганда. Эффективной люминесценцией обладает комплексное соединение Eu^{3+} с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой (рис. 2). Это обусловлено оптимальным расположением триплетного уровня лиганда и значение разницы между энергиями в этом случае составляет 2010 см^{-1} .

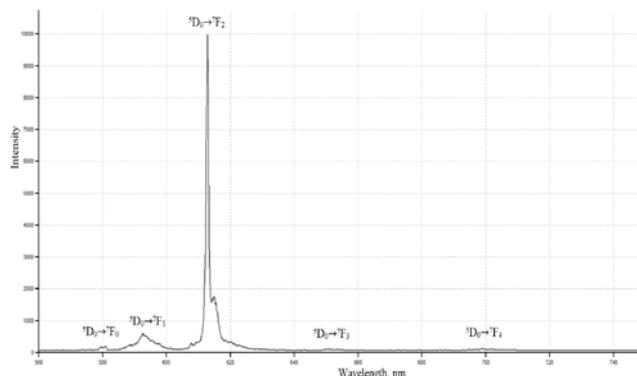


Рис. 2. Спектр люминесценции высокого разрешения комплексного соединения $[\text{Eu}_2(\text{PDA})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Для иона европия по сравнению с другими ионами лантанидов характерна наименее сложная структура термов для исследования симметрии окружения [6]. Поскольку в спектре наблюдается полоса перехода на $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, который полностью запрещен по теории Джадда-Оффельта, то можно предполагать только о наличии групп симметрии C_n , C_{nv} , C_s . По наличию расщепления полосы перехода на $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ можно говорить о наличии низкосимметричной точечной группы. Поскольку полоса гиперчувствительного электрического дипольного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ интенсивнее по отношению к полосе магнитному дипольному переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, то можно предполагать об отсутствии центра инверсии и сильной асимметрии геометрии соединения. Анализируя количество полос расщепления в спектре люминесценции на компоненты можно предполагать о наличии точечной группы симметрии координационного узла C_2 , что соответствует кристаллографическим данным.

Для данного комплекса был определен относительный квантовый выход в растворе, который составил величину 1,7 %. В качестве стандартного раствора применялся $7,5 \times 10^{-5} \text{ М}$ в 0,1 М трис-буфере $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dpa})_3]$ (где dpa = 2,6-пиридиндикарбоксилат) с квантовым выходом $13,5 \% \pm 1,5 \%$ и длиной волны возбуждения 279 нм [7]. По данным кинетики люминесценции было

установлено время жизни возбужденного состояния комплекса $[\text{Eu}_2\text{PDA}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, равное 0,65 мс.

На основе комплексного соединения европия(III) с исследуемым лигандом были получены пленки методом центрифужного полива, которые однородны, без видимых дефектов и люминесцируют аналогично комплексу в кристаллическом состоянии.

Экспериментальная часть

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «VERTEX 70» (Bruker) с использованием приставки НПВО с алмазным кристаллом в диапазоне волновых чисел 4000-400 см^{-1} .

Термогравиметрический анализ выполняли на синхронном термоанализаторе NETSCH STA 409 PC/PG при динамическом нагревании от 25 до 600 °С в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C регистрировали на ЯМР спектрометре JNM ECA 400 в ДМСО- d_6 . В качестве внутреннего стандарта использовали Me_4Si ($\delta = 0.00$ м.д.).

Содержание углерода, водорода и азота определяли методом элементного микроанализа на CHNS-анализаторе vario MICRO cube.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре HITACHI U-2900 UV-VIS (200V) в кварцевых кюветах с толщиной пропускающего слоя 1 см в диапазоне 190-350 нм

Спектры флуоресценции твердого образца комплекса с Gd^{3+} записывали на спектрофлуориметре Флюорат-02-«ПАНОРАМА». Регистрацию проводили при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота. Спектр люминесценции высокого разрешения регистрировали на спектрометре SPEX Ramalog при возбуждении азотным лазером с $\lambda_{\text{возб.}} = 337$ нм при комнатной температуре.

Тонкие пленки получали на установке для центрифужного полива SPIN-1200D.

Тетрагидрат диакватрис(1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксилато)диевропия(III) был получен по реакции ионного обмена в водной среде. 0,183 г (0,681 ммоль) 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты при перемешивании растворяли в 50 мл этанола. В полученный раствор добавляли раствор гидрокарбоната натрия (NaHCO_3) до образования соли лиганда с $\text{pH}=5$. К раствору 1,10-фенантролин-

2,9-дикарбоксилата натрия при интенсивном перемешивании по каплям добавляли 5 мл раствора, содержащего 0,166 г (0,454 ммоль) хлорида европия(III). Реакционную смесь перемешивали в течение 2-х часов. Полученный осадок отфильтровывали, промывали спиртом, а затем водой. Продукт высушивали в сушильном шкафу при температуре не более 110 °С до постоянной массы. Найдено (%): Eu (25,47), C (41,16), H (2,41), N (7,05). Вычислено (%): Eu (25,12), C (41,65), H (2,48), N (6,94). Выход 86 %. Тонкие пленки получали путем нанесением раствора комплекса в ДМСО на подложку, которая помещалась на вакуумный держатель, затем были заданы следующие параметры: скорость вращения подложки (800-1400 об./мин), время вращения подложки (50 с).

Тетрагидрат диакватрис(1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксилато)дигадолия(III). Получали по аналогичной выше методике. Найдено (%): Gd (26,31), C (41,13), H (2,39), N (7,04). Вычислено (%): Gd (25,99), C (41,66), H (2,48), N (6,94). Выход 78 %.

Тетрагидрат диакватрис(1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксилато)дигтербия(III). Получали по аналогичной выше методике. Найдено (%): Tb (26,25), C (40,91), H (2,32), N (7,02). Вычислено (%): Tb (25,97), C (41,19), H (2,45), N (6,86). Выход 81 %.

Список литературы

1. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39. I. 1. P. 189.
2. Уточникова В.В. Кузьмина Н.П. // Координац. химия. 2016. Т. 42. С. 640 [Utochnikova V.V., Kuzmina N.P. // Russ. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.) 2016. Vol. 42. P. 679].
3. Tsaryuk V, Zolin V, Zhuravlev K, Kudryashova V, Legendziewicz J, Szostak R. // J. Alloys Comp. 2008. V. 451. P. 153.
4. Колечко Д. В., Колоколов Ф. А., Офлиди А. И., Пикула А. А., Панюшкин В. Т., Михайлов И. Е., Душенко Г. А. // Доклады академии наук. 2011. Т. 441. № 6. С. 762.
5. Fan L.-L., Li C.-J., Meng Z.-S., Tong M.-L. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 3905.
6. Binnemans K. // Coordination Chemistry Reviews. 2015. V. 295. P. 1
7. Chauvin A.-S., Gumy F., Imbert D., Bunzli J.-C. // Spectrosc. Lett. 2004. V. 37. I. 5. P. 517.

УДК 547.824:547.826.1

Русских А.А., Доценко В.В., Колоколов Ф.А.

СИНТЕЗ НОВЫХ 2-ОКСОНИКОТИНОВЫХ КИСЛОТ

Русских Алена Андреевна, студент 3 курса факультета химии и высоких технологий; e-mail: alena.russkih.19988@gmail.com

Доценко Виктор Викторович, д.х.н., профессор кафедры органической химии и технологий. Кубанский Государственный университет, Краснодар, Россия.

Колоколов Федор Александрович, к.х.н., декан факультета естественных наук.

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

В данной статье рассматривается получение новых 2-оксоникотиновых кислот реакцией N-(не)замещенных цианоацетамидов с 2,2-диметил-5-фениламинометилена-1,3-диоксан-4,6-дионом. Последний получен конденсацией кислоты Мельдрума с триэтилортоформиатом и анилином.

Ключевые слова: никотиновые кислоты, кислота Мельдрума, 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновые кислоты, цианоацетамиды.

SYNTHESIS OF NEW 2-OXONICOTINIC ACIDS

Alena A. Russkih¹, Victor V. Dotsenko¹, Fedor A. Kolokolov

¹Kuban State University, Krasnodar, Russia.

Russian University of Chemical Technology named after D. I. Mendeleev, Moscow, Russia.

The paper deals with the preparation of novel 2-oxonicotinic acids by reaction of N-(un)substituted cyanoacetamides with 2,2-dimethyl-5-phenylaminomethylene-1,3-dioxane-4,6-dione. The latter was prepared by obtained by condensation of Meldrum's acid with triethylorthoformate and aniline.

Keywords: nicotinic acids; Meldrum's acid; 2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxylic acids; cyanoacetamides.

Введение

Известно, что никотиновая кислота (пиридин-3-карбоновая кислота, ниацин, витамин PP, витамин B3) и ее производные обладают широким спектром биологической активности. Так, никотиновая кислота и никотинаты обнаруживают гипохолестеринемический, нейропротекторный и др. эффекты. Структурный аналог никотиновой кислоты, 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновая кислота менее изучена, и представляет интерес как комплексообразующий агент [1,2] или как предшественник получения биологически активных соединений [3].

Нами был разработан метод синтеза замещенных 2-оксоникотиновых кислот **3** на основе реакции гетероциклизации аминотилиденового производного кислоты Мельдрума **1** с различными цианоацетамидами **2** (схема 1). Строение исходных цианоацетамидов и продуктов взаимодействия представлено в Таблице 1.

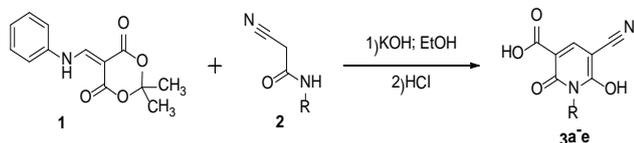


Схема 1 – Реакция аминотилиденового производного кислоты Мельдрума с цианоацетамидами.

Исходные цианоацетамиды **2** получали реакцией цианоацетилпиразола **4** с первичными аминами в кипящем толуоле согласно схеме 2:

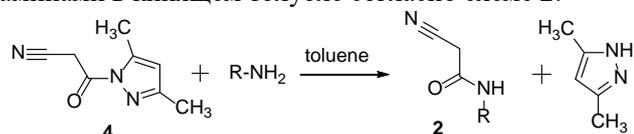


Схема 2 – реакция 1-цианоацетил-3,5-диметилпиразола с первичными аминами

Таблица 1. Исходные цианоацетамиды и продукты реакции гетероциклизации

№	Исходный цианоацетамид 2	Продукт реакции 3
3a		
3b		
3c		
3d		
3e		

Аналогично цианоацетамидам в реакцию вступает цианоацетамид **5**. Продуктом взаимодействия с аминотилиденовым производным кислоты Мельдрума **1** является 6-меркаптоникотиновая кислота **5** (схема 3). Строение полученных соединений подтверждается результатами ИК- и ЯМР спектроскопии. На Рис. 1,2 представлены ЯМР спектры соединения **5**.

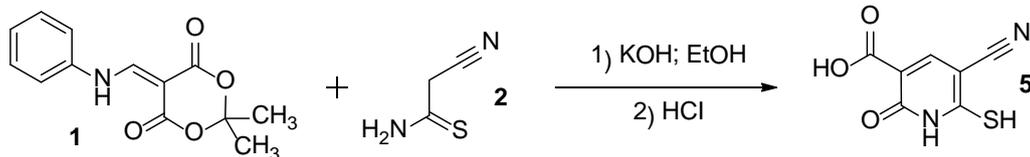
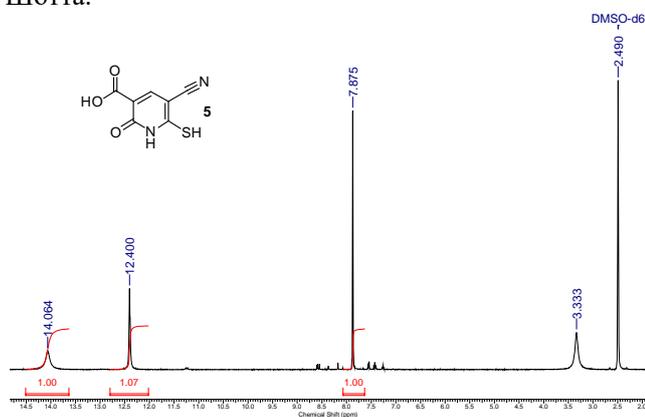


Схема 3 – Реакция аминотетилденового производного кислоты Мельдрума с цианоацетамидом.

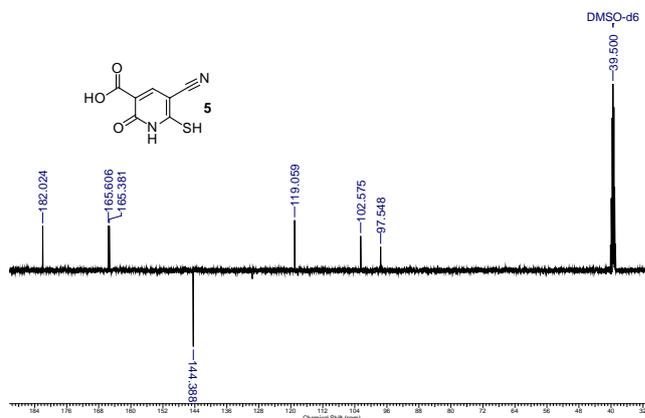
Экспериментальная часть

Синтез N-бензил-2-цианоацетамида. В круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, растворяют 13 г (0,0797 моль) 1-цианоацетил-3,5-диметилпиразола, 6,4 мл (0,06 моль) бензиламина в 15 мл абсолютного толуола. Смесь кипятят при перемешивании 30 минут, охлаждают, выпавший осадок промывают толуолом на фильтре Шотта, получают N-бензил-2-цианоацетамид (37) массой 7,86 г (75%) в виде белого мелкокристаллического порошка.

Синтез 1-бензил-6-гидрокси-2-оксо-5-циано-1,2-дигидропиридин-3-карбоновой кислоты. В химическом стакане объемом 50 мл смешивают 0,35 г (0,002 моль) N-бензил-2-цианоацетамида (37), 0,5 г (0,02 моль) 2,2-диметил-5-фениламиноэтилен-1,3-диоксан-4,6-диона (14), 10 мл спирта. В полученную суспензию добавляют 10%-ый спиртовой раствор щелочи (2 мл, 0,004 моль). Смесь перемешивают на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 1 часа. Наблюдают образование бледно-желтого осадка. Гетерогенную смесь подкисляют уксусной кислотой до pH=2, выпавшие кристаллы желтого цвета промывают холодным спиртом на фильтре Шотта.

Рис. 1. ЯМР ^1H спектр соединения 5 (400 МГц, ДМСО- d_6).

Резюмируя вышесказанное, можно отметить, что как разработанный метод, так и полученные с его использованием новые производные никотиновой кислоты представляют интерес для получения новых биологически активных соединений и для получения новых комплексных соединений.

Рис. 2. ЯМР ^{13}C DEPTQ спектры соединения 5 (101 МГц, ДМСО- d_6).

Перспективность метода определяется доступностью исходных цианоацетамидов и цианоацетамида, а также легкостью получения анинометилденовых производных кислоты Мельдрума. Взаимодействие последних с метиленактивными (тио)амидами протекает в мягких условиях; механизм реакции, по видимому, представляет собой классический вариант $S_N\text{Vin}$ замещения с последующей гетероциклизацией. В настоящее время изучаются возможности и ограничения новой реакции и потенциал биологической активности.

Список литературы

- Di Marco, V.B.; Tappro, A.; Dolmella, A.; Bombi, G.G. Complexation of 2-hydroxynicotinic and 3-hydroxypicolinic acids with zinc (II). Solution state study and crystal structure of trans-diaqua-bis-(3-hydroxypicolinato) zinc (II). *Inorg. Chim. Acta* 2004, 357, 135–142.
- Yoshito, O.; Fumiaki, H.; Yoshihiro, T.; Takayasu, K. Studies on the interaction of pyridone carboxylic acids with metals. *Chem. Pharm. Bull.* 1992, 40, S692–S696.
- Fossa, P.; Menozzi, G.; Dorigo, P.; Floreani, M.; Mosti, L. Synthesis and pharmacological characterization of functionalized 2-pyridones structurally related to the cardiotonic agent milrinone. *Bioorg. Med. Chem.* 2003, 11, 4749–4759.

УДК 541.8

Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Щербаков В.В.

О ПРИРОДЕ МАКСИМУМА НА КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3-
МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС {(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ} ИМИДА В
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕАкимова Ирина Алексеевна, аспирант факультета естественных наук, e-mail: akimovamuctr@gmail.com;Артемкина Юлия Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: yulyart@muctr.ru;Плешкова Наталья Владимировна к.х.н., научный исследователь Лаборатории ионных жидкостей Королевского университета Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия; nataplecha@mail.ruЩербаков 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;

Королевский университет Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия, Великобритания.

В интервале температур 20 – 85 °С измерена удельная электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в диметилформамиде (ДМФА). При повышении концентрации удельная электропроводность растворов проходит через максимум. В работе проведена оценка концентрации c , при которой между ионами ионной жидкости может располагаться две молекулы растворителя. Для диметилсульфоксида эта концентрация оказалась равной 1,25 моль/л, а для диметилформамида - 1,15 М. Эти величины соответствуют составу раствора, при котором наблюдается максимум на концентрационной зависимости удельной электропроводности.

Ключевые слова: 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имид, диметилформамид, электропроводность.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF 1-BUTYL-3-METHYL PYRIDINE
BIS{(TRIFLUOROMETHYL)SULPHONYL}IMID CONCENTRATED SOLUTIONS IN
DIMETHYLFORMAMIDE

Akimova Irina Alekseevna, Artemkina Yuliya Mikhaylovna, Plechkova Nataliya Vladimirovna*, Shcherbakov Vladimir Vasilievich.

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

*Queen's University of Belfast, Northern Ireland, UK

In the temperature range 20-85 °C, the specific electric conductivity of concentrated solutions of 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide in dimethylformamide (DMF) was measured. As the concentration increases, the specific electrical conductivity of the solutions passes through a maximum. The concentration c at which two solvent molecules can be located between the ions of the ionic liquid was estimated. For dimethyl sulfoxide, this concentration turned out to be 1.25 mol/L, and for dimethylformamide - 1.15 M. These values correspond to the composition of the solution at which a maximum in the concentration dependence of the electrical conductivity is observed.

Key words: 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide, dimethylformamide, electrical conductivity.

Ионные жидкости (ИЖ), которые также известны как расплавленные соли, состоят из больших несимметричных органических катионов и неорганических или неорганических анионов и имеют низкие температуры плавления [1, 2]. Они хорошо подходят для процессов, протекающих как в полярных, так и неполярных растворителях, имеют низкие температуры плавления и высокий порог воспламенения, взрывобезопасны, летучесть практически отсутствует. Кроме того, ионные жидкости относят к «дизайнерским растворителям», по причине возможности подбора различных комбинаций катиона и аниона, в зависимости от потребностей. В сравнении со многими растворителями, используемыми на производстве, ИЖ обладают существенно меньшей токсичностью.

Высокое значение вязкости ионных жидкостей ограничивает их применение в промышленности в чистом виде. Решить данную проблему можно

смешав ИЖ с другим растворителем, тем самым, снизив вязкость и увеличив проводимость. Кроме этого, данный способ снижает стоимость, что является важным фактором на химическом производстве [3]. По этой причине большой интерес вызывает изучение физико-химических свойств бинарных смесей ионных жидкостей и различных органических растворителей, в частности, исследования удельной электропроводности (ЭП) ионных жидкостей и их растворов с целью выяснения характера температурной и концентрационной зависимости ЭП.

В работах [4, 5] были проведены кондуктометрические исследования концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний

бис{(трифторметил)сульфонил}имида (ИЖ) в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА). Во всем исследованном интервале

температур (20-65°C) удельная ЭП растворов ИЖ в ДМСО и ДМФА проходит через максимум, рис. 1.

Как следует из приведенных на рис.1, положение максимума удельной ЭП на оси концентраций смещается в сторону более высоких концентраций при повышении температуры, т.е. характер концентрационной зависимости удельной электропроводности исследуемой ИЖ в ДМСО и ДМФА напоминает аналогичные зависимости для водных растворов сильных электролитов [6 - 9].

Величины максимальной удельной ЭП (κ_{\max}) растворов ионной жидкости и соответствующие им значения концентраций C_{\max} приведены в табл. 1. В ДМСО максимум удельной ЭП наблюдается в интервале концентраций 1,2 – 1,4, а в ДМФА – 1,0 – 1,2 моль/л.

Существование максимума, как и в случае водных растворов электролитов [8, 9], может быть связано с процессами ассоциации в рассматриваемых растворах. В разбавленных растворах ИЖ молекул растворителя достаточно для сольватации ионов и удельная ЭП повышается с ростом концентрации ИЖ за счет увеличения числа ионов в растворе. При концентрации ИЖ, превышающей c_{\max} , молекул растворителя уже не хватает для полной сольватации ионов ИЖ. В результате, в растворе начинают протекать процессы ассоциации. Процессы ассоциации не могут не оказать влияние на величину удельной проводимости рассматриваемых растворов ИЖ в ДМСО и ДМФА, которая уменьшается с ростом концентрации в области $c \geq c_{\max}$.

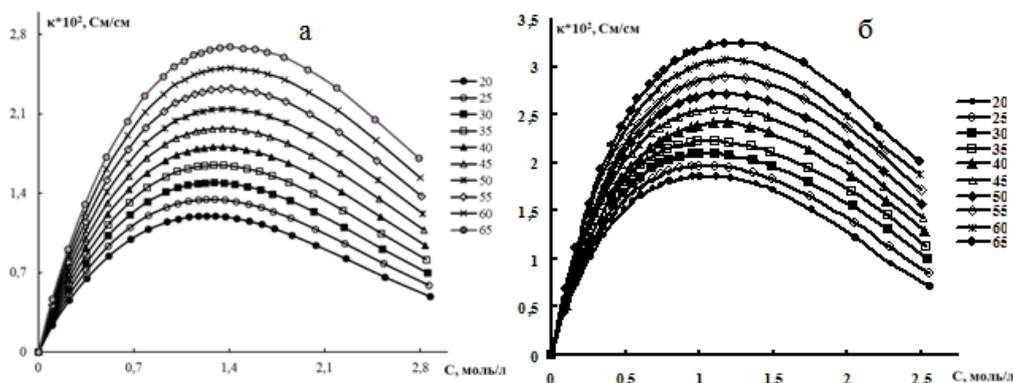


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности растворов ИЖ в ДМСО (а) и в ДМФА (б) от концентрации;

Таблица 1. Максимальная удельная ЭП κ_{\max} и отвечающие ей концентрации C_{\max} ИЖ в ДМСО и ДМФА

t, °C	$\kappa_{\max} \cdot 10^2$ См/м	C_{\max} , моль/л	d , Å	$\kappa_{\max} \cdot 10^2$ См/м	C_{\max} , моль/л	d , Å
	ДМСО			ДМФА		
20	1,200	1,234	8,76	1,858	1,007	9,37
25	1,346	1,295	8,62	1,969	1,003	9,39
30	1,496	1,290	8,63	2,090	0,9980	9,40
35	1,649	1,286	8,64	2,224	1,103	9,09
40	1,808	1,355	8,49	2,412	1,098	9,11
45	1,974	1,351	8,50	2,558	1,093	9,12
50	2,145	1,346	8,51	2,718	1,181	8,89
55	2,324	1,416	8,37	2,893	1,176	8,90
60	2,507	1,410	8,38	3,069	1,172	8,91
65	2,692	1,405	8,39	3,243	1,168	8,92

Для рассмотрения процессов ассоциации проведем оценку величин расстояний между частицами в исследуемых растворах. Для этого воспользуемся величинами приведенных в табл. 1 молярных концентраций C_{\max} . Расстояние между растворенными частицами (молекулами и ионами) будет зависеть от их концентрации c (моль/л). Очевидно, что при повышении концентрации будет происходить уменьшение расстояния между растворенными в растворе частицами.

Если одна молекула электролита при диссоциации образует n ионов, то на один ион в одном литре раствора приходится объем, равный

$$V = \frac{10^{-3}}{nN_a c}, \text{ м}^3. \quad (1)$$

Среднее расстояние между ионами в растворе окажется равным:

$$d = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{nN_a c}} = \frac{11,84 \cdot 10^{-10}}{\sqrt[3]{nc}}, \text{ м}. \quad (2)$$

Предположим, что все молекулы ИЖ в растворе полностью диссоциированы при концентрации, равной c_{\max} . В этом случае $n=2$ и с использованием уравнения (2) получаем для растворов ИЖ в ДМСО и ДМФА расстояния между ионами d , которые также представлены в табл. 1.

Если катион и анион ИЖ сольватированы, то расстояние между ними не может быть меньше удвоенной величины диаметра молекул ДМСО и ДМФА. Проведенные нами оценки среднего размера молекул растворителей дают следующие значения: $d_{\text{ДМСО}}=4,36$ и $d_{\text{ДМФА}}=4,48$ Å. Из уравнения (2) можно вычислить концентрацию c , отвечающую различным величинам расстояний d между частицами в растворах. Преобразуя это уравнение, получаем для c :

$$c = \frac{10^{-3}}{d^3 \sqrt[3]{nN_a}} = \frac{1,66 \cdot 10^3}{d^3 \sqrt[3]{n}} \text{, моль/л.} \quad (3)$$

В (3) величина d подставляется в Å (10^{-10} м). Используя выражение (3) и удвоенное значение диаметра молекул растворителей можно рассчитать также концентрацию раствора электролита, при которой следует ожидать максимум на концентрационной зависимости удельной электропроводности в растворах. Результаты таких расчетов для различных типов электролитов и некоторых растворителей приведены в табл. 2.

Таблица 2. Концентрации c_{\max} , отвечающие максимальной удельной ЭП K_{\max} для различных типов электролитов в некоторых полярных растворителях

Растворитель	Тип электролита		
	I-I	I-II; II-I	I-III; III-I
Вода	4,94	4,32	3,92
Метанол	2,20	1,92	1,74
Этанол	1,52	1,33	1,21
Пропанол	1,19	1,04	0,94
Бутанол	0,95	0,72	0,65
Ацетонитрил	1,70	1,48	1,35
ДМСО	1,25	1,09	0,99
ДМФА	1,15	1,00	0,91

Полученные для ДМСО и ДМФА величины c_{\max} оказываются в интервале экспериментальных значений этих величин, приведенных в табл. 1. Таким образом, в максимуме удельной ЭП исследуемых растворов между ионами ИЖ располагаются две молекулы растворителя, то есть оба иона можно рассматривать как полностью сольватированными.

При $c \geq c_{\max}$ между ионами в растворе уже не могут разместиться две молекулы растворителя. В результате один из ионов теряет свою сольватную оболочку, что приводит к усилению ассоциации ионов и, следовательно, к уменьшению удельной ЭП

растворов. В этой области концентраций ($c \geq c_{\max}$) между ионами располагается одна молекула растворителя, поэтому можно предположить, что в исследуемых растворах образуются разделенные одной молекулой растворителя ионные пары. По уравнению (3) можно также оценить концентрации, при которых между ионами в растворе уже не может разместиться одна молекула растворителя. Для растворов в ДМСО эта концентрация составляет 10, а для ДМФА – 9,2 моль/л.

Список литературы

1. Phuoc H. Lam, Anh T. Tran, Dustin J. Walczyk, Alexandra M. Miller, Lei Yu. Conductivity, viscosity, and thermodynamic properties of propylene carbonate solutions in ionic liquids // Journal of Molecular Liquids. 2017. V. 246. P. 215–220.
2. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. 272 с. 87
3. Komeil Fayyaz, Sina Jafary, Puyan Bakhshi, Mohammad Madani. Accurate prediction of electrical conductivity of ionic liquids+propylene carbonate binary mixtures // Journal of Molecular Liquids. № 279. 2019. P. 400–410.
4. Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в диметилсульфоксиде. // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 7. С. 35-37.
5. Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных растворов некоторых ионных жидкостей в диметилформамиде. // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 3. С. 50-52.
6. Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М., Понамарёва Т.Н. Электропроводность концентрированных водных растворов пропионовой кислоты, пропионата натрия и их смесей. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 10. С. 1275–1280.
7. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Ермаков В.И. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей М.: –Saarbrucken, Palmarium Academic Publishing. 2012. -125 с.
8. Щербаков В.В. Закономерность электропроводности концентрированных водных растворов сильных электролитов. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 11. С. 1394–1397.
9. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М. Электропроводность систем гидроксид щелочного металла – вода. // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 6. С. 1034-1036.

УДК 544.162.4

Павлов П.В., Белецкий Н.В., Дудкин И.Ю., Коверда М.Н., Урядов В.Г., Офицеров Е.Н.

К ВЗАИМОСВЯЗИ АЦЕНТРИЧНОСТИ ПО ПИТЦЕРУ И СООТНОШЕНИЯ МОМЕНТОВ ИНЕРЦИИ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ

Павлов Павел Александрович, студент 5 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,**Белецкий Николай Вадимович**, студент 2 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,**Дудкин Илья Юрьевич**, студент 2 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,

факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;

Коверда Михаил Николаевич, аспирант 1 года факультета биологии и экологии;**Урядов Владимир Георгиевич**, к.х.н., доцент, директор ООО «Флюид»;**Офицеров Евгений Николаевич**, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов, e-mail: ofitser@mail.ru;¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова. Россия, Ярославль, 150003, ул. Советская, 14.³ООО «Флюид», Россия, Казань, 420039, ул. Восстания, д.100, здание 20.

Приводятся результаты исследований взаимосвязи между соотношением моментов инерции вращательного движения молекул как эллипсоидов вращения и ацентричностью ω молекул по Питцеру, которая определяется из данных по критической температуре кипения, объему и давлению. Показано, что между этими факторами нет зависимости, поэтому предложено использовать в качестве структурного дескриптора в описании ацентричности соотношение моментов инерции вращательного движения молекул по двум осям. Проведено сравнение полученных данных с данными, опубликованными другими авторами.

Ключевые слова: ацентричность, фактор ацентричности, фактор центричности, гомологические ряды, физико-химические свойства, моменты инерции вращательного движения, топологические индексы, индекс Винера.

STUDY OF RELATION BETWEEN PITZER'S ACCENTRICITY AND INERTIA OF ROTATIONAL MOTION

Pavlov P.A.¹, Beletsky N.V.¹, Dudkin I.U.¹, Koverda M.N.², Uryadov V. G.³, Ofitserov E.N.¹.¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.²P. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russia.³LLC «Fluid, Kazan, Russia.

The article presents the results of studies of the relationship between the eccentricity of ϵ molecules as ellipsoids of revolution and the acentricity of ω molecules according to Pitzer. Pitzer acentricity is determined from data on critical boiling points, critical volumes, and critical pressures. It is shown that there is no dependence between these factors, therefore, it is proposed to use the ratio of the moments of inertia of the rotational motion of molecules along two axes as a structural descriptor in the description of acentricity. The obtained data are compared with data published by other authors.

Keywords: acentricity, acentricity factor, centricity factor, homologous series, physicochemical properties, moments of inertia of rotational motion, topological indices, Wiener index.

К настоящему моменту накопилась информация о физико-химических и термодинамических свойствах (ФХС и ТДС, соответственно) нескольких десятков тысяч органических молекул, которая позволяет с достаточной эффективностью моделировать различные технологические процессы в нефтепереработке, нефтехимии с применением современных программных продуктов, таких как Nysys или Pro II. Однако эти подходы имеют ряд недостатков, основными из которых являются:

- расчёт только достаточно простых смесей, так как для расчёта сложных не хватает характеристик

отдельных соединений, особенно высших гомологов;

- расчёт одних ФХС через другие ФХС или использование взаимозависимых дескрипторов;
- отсутствие обоснованной связи между дескрипторами структуры и ФХС как индивидуальных химических соединений, так и сложных многокомпонентных систем с неизвестным составом.

Проблемы расчёта ФХС и ТДС веществ на сегодняшний день решаются следующими основными способами: методом групповых инкрементов, полуэмпирическими методами с использованием в качестве основного критерия

молярной массы, путем сопоставления ФХС в рядах гомологов, через оценку топологических индексов (например, индексы Винера), учитывающих 1D строение молекул. Методы оценки ФХС через определение топологических индексов на основе теории графов получили новое развитие в последние годы [1]. Метод групповых инкрементов является основным при проведении технологических расчетов. Основным его недостатком является значительное отклонение расчетных значений от экспериментальных данных.

В последние годы для моделирования широко используют модифицированное уравнение состояния в приведенной форме: $P_r = (T_r, V_r, a_1, a_2, \dots)$, где a_i – фактор ацентричности ω Питцера [2].

Необходимо отметить, что ацентричность в виде соответствующего дескриптора может быть использована не только при вычислении ФХС и ТДС, но и при совершенствовании моделей Лорентца и Онзагера-Беттчера для описания межмолекулярных взаимодействий. В последней теории молекула в жидкости рассматривается как сферическая полость некоторого радиуса (онзагеровский радиус), в центре которой располагается точечный диполь. В связи с тем, что исследуемые молекулы в конденсированной фазе вращаются, образуя эллипсоиды вращения с небольшой, как правило, разностью осей, можно пренебречь эллипсоидностью и рассматривать их в первом приближении в качестве сферы.

Мы исследуем закономерности структурасвойство в гомологических рядах, и для первых членов этих гомологов ещё условно можно принять фигуры вращения в качестве сфер, однако для остальных членов это допущение будет вносить слишком большую погрешность. Исходя из этого, в уравнение Онзагера-Беттчера необходимо вносить поправку на ацентричность ω , введенную впервые Питцером в 1955 году. По определению ацентрический фактор является “мерой отклонения функций межмолекулярного потенциала от функций межмолекулярного потенциала сферических молекул вещества сравнения”. Значение $\omega=0$ соответствует сферической симметрии.

Отклонения от поведения, характерного для простого вещества, очевидны, если $\omega > 0$. Для одноатомных газов ацентрический фактор близок к нулю. Для метана он еще очень мал. Однако для углеводородов с высокой молекулярной массой значение ω возрастает и резко увеличивается с ростом полярности молекул.

В связи с тем, что критические параметры известны для ограниченного круга веществ, встаёт проблема определения ацентричности молекул исходя из структурных данных. В качестве последних можно использовать либо топологические индексы, либо моменты инерции вращения. Нами для оценки ацентричности молекул использовались моменты инерции, а точнее их соотношение.

Расчёт моментов инерции молекул происходил следующим образом. На сайте

библиотеки данных Национального института стандартов и технологий США получали файл 3d модели молекулы формата .sdf. Этот файл с помощью программы Avagadro переводится формат с расширением хуз, подходящий для дальнейших расчетов. Для оптимизации структуры и более точных расчетов файл молекулы подвергался обработке программой Orca - программный пакет для расчётов методами квантовой химии (Институт химии Общества Макса Планка, Германия). После оптимизации геометрии молекулы, используя программу [3], получаем данные моментов инерции по трем осям

Питцер, который, собственно, и ввел в обиход понятие ацентричности, определение последней основал на критических температурах, объемах и давлении, которые, как оказалось, для большинства членов гомологических рядов неизвестны (в этом заключается основная проблема в использовании формулы Питцера). А с другой стороны, масштаб изменения ацентричности ω от 0 до 1, выбранный Питцером, не совсем удобен для использования в гомологических рядах, так как разность значений ацентричности между высшими гомологами стремится к нулю.

Однако, ещё раз подчеркнем, для малых молекул приближение Онзагера-Беттчера допустимо, но для молекул с большим значением ацентричности – нет. Исходя из этих соображений, нами была предпринята попытка введения поправки на ацентричность исходя не из критических температур, давления и объема, которые сами определяются структурой соединения, а именно введением структурных факторов, описывающих геометрию молекулы, а не её свойства.

Подводя итоги, можно заключить, что определение ацентричности по Питцеру через критические параметры имеет следующие недостатки:

1. Метод основан на переходе от свойств к структуре (аргумент поменяли на функцию);
2. Необходимо знание критических параметров; если их нет, то только через корреляции, опять же из зависимостей свойство-свойство;
3. Низкая точность и большая погрешность, ибо уже для гомологов, начиная с бутана, разница в значениях ацентричности нивелируется;
4. Не отражается четность и нечетность в гомологических рядах.
5. Поэтому необходима разработка метода численного определения ацентричности исходя из количественных данных по структуре молекул, а не их физико-химических свойств.

Соотношение моментов инерции по различным осям будет количественно выражать степень ацентричности. Удобство такого подхода несомненно, так как вращение молекул реализуется относительно большой и малой осей, определяющих максимальный и минимальный моменты инерции молекулы, и вычисление этих осей и их использование в описании зависимости структура-

свойство не представляет большого труда, что и было нами предложено, как соотношение J_z/J_x , чтобы попасть в масштаб шкалы Питцера, хотя это соотношение на самом деле выражает центричность, а не ацентричность, так как на самом деле фактор ацентричности при использовании напрямую моментов инерции изменяется от 1 до бесконечности. Бесконечность – это линия, что и видно на графиках (рис. 1 и рис.2).

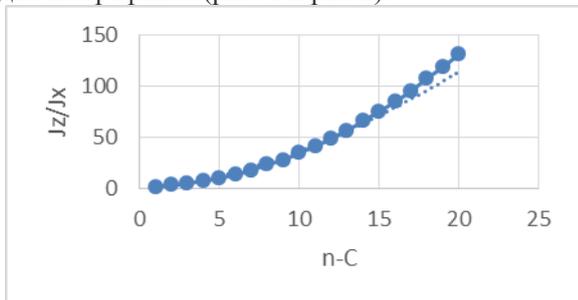


Рис. 1. Зависимость ацентричности или соотношения J_z/J_x от $n-C$

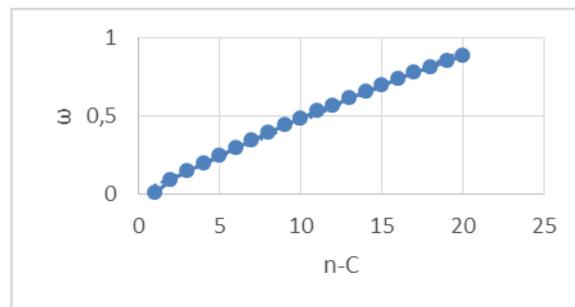


Рис.2. Зависимость ацентричности ω от $n-C$

Используя данные по моментам инерции и их соотношения, были вычислены значения факторов центричности и ацентричности как разности между единицей и фактором центричности ω_j (последний столбик в таблице 1).

Таблица 1. Вычисленные значения фактора ацентричности, топологических моментов инерции и их соотношения

n-C	J_x	J_y	J_z	J_z/J_x	J_x/J_z	ω	ω_j	$1-\omega_j$
1				1	1	0,008	0	1
2	6,47	25,29	25,29	3,91	0,266	0,095	0,73	0,27
3	16,92	62,07	69,32	4,1	0,244	0,148	0,756	0,244
4	21,63	143,3	152,06	7,03	0,142	0,196	0,858	0,142
5	29,49	268,66	282,07	9,56494	0,104	0,248	0,896	0,104
6	34,71	458,11	473,54	13,6428	0,073	0,298	0,927	0,073
7	41,95	716,6	736,05	17,5459	0,057	0,347	0,943	0,057
8	47,31	1061,94	1083,55	22,9032	0,043	0,397	0,957	0,043
9	54,8	1498,66	1524,57	27,8206	0,036	0,444	0,964	0,036
10	59,8	2048,05	2075,75	34,7115	0,029	0,49	0,971	0,029
11	67,07	2711,47	2743,24	40,9012	0,024	0,534	0,976	0,024
12	72,49	3508,05	3542,03	48,8623	0,02	0,567	0,98	0,02
13	79,34	4446,29	4483,91	56,5151	0,018	0,619	0,982	0,018
14	84,83	5540,41	5580,32	65,7824	0,015	0,66	0,985	0,015
15	91,55	6799,87	6843,28	74,7491	0,013	0,701	0,987	0,013
16	97,14	8237,25	8283,05	85,2692	0,011	0,74	0,989	0,011
17	103,8	9863,52	9912,76	95,4987	0,01	0,779	0,99	0,01
18	109,44	11691,1	11742,8	107,299	0,009	0,817	0,991	0,009
19	116,07	13730,4	13785,5	118,769	0,008	0,854	0,992	0,008
20	121,73	15998	16055,6	131,895	0,007	0,891	0,993	0,007

Список литературы

1. Урядов В. Г., Аристова Н. В., Офицеров Е. Н. // ЖФХ. – 2007.– Vol.81. – №. 4.– P. 746
2. Pitzer K. S. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. I. Theoretical basis and virial coefficients1 //Journal of the American Chemical Society. – 1955. – Vol. 77. – №. 13. – P. 3427-3433.

УДК 339.138:628.477.6

Коряко Н.Е., Любимов А.В., Арсланов В.В., Колоколов Ф.А., Райтман О.А.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1',3'-ДИГИДРО-3',3'-ДИМЕТИЛ-6-НИТРО-1'-ОКТАДЕЦИЛ-[1-БЕНЗОПИРАН-2,2'-ИНДОЛ]-8-МЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА

Коряко Никита Евгеньевич, студент 1 курса магистратуры факультета естественных наук, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; *e-mail*: nekitkoryako@mail.ru;

Любимов Александр Владимирович, к.х.н., с.н.с., Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН;

Арсланов Владимир Валентинович, д.х.н., г.н.с., Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН;

Колоколов Федор Александрович, к.х.н., декан факультета естественных наук, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Райтман Олег Аркадьевич, к.х.н., доцент кафедры тонкого органического синтеза и химии красителей, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

В статье представлены результаты исследований взаимодействия 1',3'-дигидро-3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецил-[1-бензопиран-2,2'-индол]-8-метилпиридиний хлорида с катионами металлов в монослоях Ленгмюра. Показано, что отрицательный фотохром, при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние, сохраняет свои хемосенсорные свойства.

Ключевые слова: отрицательный фотохромизм, спиропираны, монослои Ленгмюра, хемосенсоры.

INTERACTION OF 1',3'-DIHYDRO-3',3'-DIMETHYL-6-NITRO-1'-OCTADECYL-[1-BENZOPYRAN-2,2'-INDOLE]-8-METHYLPYRIDINIUM CHLORIDE WITH METALS IN LANGMUIR MONOLAYERS

Koryako Nikita Evgenevich, Lyubimov Alexander Vladimirovich, Arslanov Vladimir Valentinovich, Kolokolov Fedor Alexandrovich, Raitman Oleg Arkadyevich.

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

The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia.

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia.

The article presents the results of a study of the interaction of 1',3'-dihydro-3',3'-dimethyl-6-nitro-1'-octadecyl-[1-benzopyran-2,2'-indole]-8-methylpyridinium chloride with metal cations in Langmuir monolayers. It has been shown that negative photochrome retains its chemosensory properties upon transition from a dissolved state into an ordered two-dimensional one.

Keywords: negative photochromism, spiropyran, Langmuir monolayer, chemosensor.

Отрицательный фотохромизм — это явление обратимого исчезновения окраски вещества под действием электромагнитного излучения в видимом диапазоне и ее восстановлении в темноте [1]. Материалы на основе обратных фотохромов могут использоваться для создания оптически активных регистрирующих сред [2], маскировочных [3] и фотоуправляемых [4] покрытий. Кроме того, одним из перспективных направлений применения отрицательных фотохромов является создание на их основе оптически регулируемых сенсорных систем для определения катионов тяжелых и переходных металлов [5]. Однако для практического исследования фотохромов в качестве рабочих элементов сенсорных систем необходимо закрепление их на твердых подложках с сохранением функциональных свойств. С этой точки зрения широкими перспективами обладает метод монослоев Ленгмюра и техника Ленгмюра-Блоджетт, позволяющие собирать многослойные планарные структуры с управляемой толщиной пленки и ориентацией молекул в слоях. Ранее нами были исследованы фотохромные и люминесцентные свойства дифильного 1',3'-дигидро-3',3'-диметил-6-

нитро-1'-октадецил-[1-бензопиран-2,2'-индол]-8-метилпиридиний хлорида (SP2) (рис. 1а) в органических растворителях и на границе раздела воздух вода^[6,7]. Было показано, что SP2 сохраняет свои фотохромные свойства при переходе из растворенного в планарное упорядоченное состояние. Из литературных данных известно^[5], что в органических растворителях при взаимодействии ряда спиропиранов с катионами некоторых металлов может происходить образование комплексов, приводящее к изменению оптических характеристик системы. В связи с этим целью данной работы было исследование хемосенсорных свойств отрицательного спиропирана в растворах и монослоях Ленгмюра.

Способность SP2 взаимодействовать с металлами в органических растворителях исследовали с помощью оптической спектрофотометрии. Добавление к раствору фотохрома в ацетонитриле перхлоратов таких металлов, как Al, Hg, Pb приводит к обесцвечиванию системы (рис.1, спектры 2-4), обусловленному образованием комплексов с этими катионами, что выражается в снижении интенсивности полосы

поглощения в области 560 нм. Кроме того, максимумы поглощения в электронных спектрах образовавшихся комплексов гипсохромно сдвинуты на величину порядка 10 нм по отношению к максимуму поглощения мероцианина. При введении в раствор SP2 катионов меди (II) происходит изменение цвета системы, сопровождаемое гипсохромным сдвигом полосы поглощения на 30 нм (рис. 1, спектр 5). Очевидно такие изменения спектров поглощения связаны с перераспределением электронной плотности в комплексах мероцианин-металл.

Циклическое воздействие ультрафиолетового и видимого света, а также темновой релаксации на растворы, содержащие спиропиран и ионы металлов не приводит к изменению спектральных характеристик системы, что свидетельствует об образовании прочных комплексов и потери фотохромных свойств молекулы SP2.

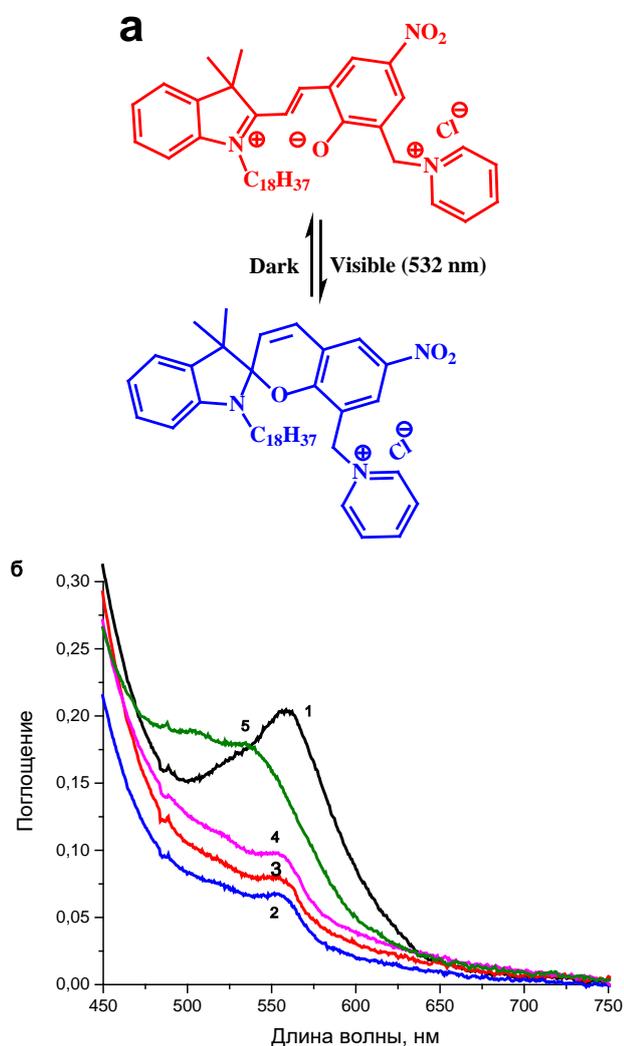


Рис. 1. Спектры поглощения отрицательного спиропирана SP2 в растворе ацетонитрила ($C = 1 \times 10^{-4}$ моль/л) (1) и его комплексов с Hg (2), Al (3), Pb (4) и Cu (5)

При добавлении к раствору SP2 в ацетонитриле катионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , форма спектров электронного поглощения и положение пиков, характерных для мероцианиновой формы этого

фотохрома, не меняются, что свидетельствует об отсутствии какого-либо взаимодействия между этими соединениями.

Для определения перспектив использования отрицательного дифильного спиропирана в тонкопленочных хемосенсорных системах были изучены его комплексообразующие свойства на границе раздела воздух/вода. Для этого были записаны изотермы сжатия монослоя SP2 на деионизованной воде и на водной субфазе, содержащей Al^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} . (рис. 2а). На графике видно, что при добавлении в систему перхлоратов алюминия, ртути, свинца и меди изотермы сдвигаются в сторону больших площадей (рис. 2а, кривые 2-5). Очевидно это может быть связано с образованием комплексов стехиометрического состава 1:2 в случае взаимодействия ртути, свинца и меди (II) со спиропираном, и комплекса Al/SP2 состава 1:3, в результате чего площадь, занимаемая молекулой спиропирана на плоскости увеличивается. Во всех случаях взаимодействие фотохрома с металлами подтверждается изменением электронных спектров поглощения монослоев (рис. 2б).

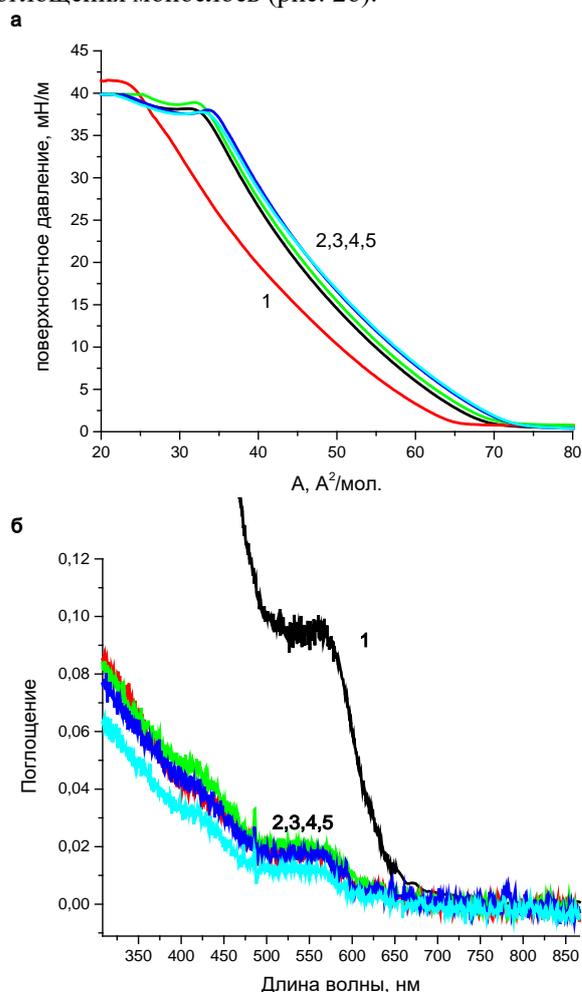


Рис. 2. а) Изотермы сжатия спиропирана SP2 на деионизованной воде (1) и на водной субфазе, содержащей 1×10^{-4} моль/л Hg^{2+} (2), Pb^{2+} (3), Cu^{2+} (4), Al^{3+} (5). б) Электронные спектры поглощения монослоев SP2 на деионизованной воде (1) и на водной субфазе, содержащей 1×10^{-4} моль/л Hg^{2+} (2), Pb^{2+} (3), Cu^{2+} (4), Al^{3+} (5).

Анализируя спектры поглощения монослоев SP2 и его комплексов с металлами, можно сделать вывод, что в результате комплексообразования полосы поглощения мероцианина претерпевают гипсохромный сдвиг, характерный для аналогичных процессов в растворах (рис. 2б, спектры 2-5). Таким образом впервые изучено взаимодействие отрицательного спиропирана с катионами металлов в органических растворителях и на границе раздела воздух/вода. Показано, что SP2 образует прочные комплексы с катионами ртути, свинца, алюминия и меди(II). Установлено, что изучаемое соединение сохраняет свои хемосенсорные свойства при переходе из растворенного в двумерное конденсированное состояние. Полученные результаты открывают широкие перспективы для разработки на основе обратных фотохромов селективных химических сенсоров с хромогенным откликом на тяжелые и переходные металлы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_a

Список литературы

1. Валова Т. М., Барачевский В.А. “Спектрально-кинетическое исследование отрицательного фотохромизма систем на основе комплексов спиропиранов с ионами металлов” Оптика и спектроскопия, 2017, vol. 123, no. 3, pp. 377–383.
2. T. M. Valova, V. A. Barachevsky, A. A. Khuzin, and A. R. Tuktarov “Negative Photochromism of Solutions of Functionalized Spiropyran in a Water–Acetonitrile Mixture,” Russian Journal of General Chemistry, 2019, vol. 89, no. 9, pp. 1783–1786.
3. V. A. Barachevsky, “Advances in photonics of organic photochromism” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018vol. 354, pp. 61–69.
4. S. Aiken, R. J. L. Edgar, C. D. Gabbutt, B. M. Heron, and P.A. Hobson, “Negatively photochromic organic compounds : Exploring the dark side,” Dyes and Pigments, 2018, vol. 149, pp. 92–121.
5. A. V Chernyshev et al., «Ion-depended photochromism of oxadiazole containing spiropyran» Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 2019, vol. 378, pp. 201–210.
6. Коряко Н.Е., Любимов А.В., Зайченко Н.Л., Арсланов В.В., Райтман О.А. “Отрицательный фотохромизм дифильного спиропирана в монослоях Ленгмюра” Сборник статей «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», Москва: ИФХЭ РАН, 2019, Вып. VI, с. 75-78.
7. N. E. Koryako, D. A. Ivakhnenko, A. A. Ivakhnenko et al. «Negative photochromism and luminescent properties of amphiphilic spiropyran in solutions and at the interface» Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2019, Vol. 55, № 6, P. 1118–1123

УДК 544.77; 544.77.051

Харламова Д.В., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н.

ПОВТОРНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Харламова Дарья Вячеславовна, соискатель на кафедре коллоидной химии;
e-mail: dvharlamova@gmail.com

Мячина Мария Андреевна, ассистент кафедры коллоидной химии;

Гаврилова Наталья Николаевна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии.

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

В данной статье приведены результаты исследования повторного диспергирования частиц молибденовых синей. Изучено влияние температуры сушки на состав и структуру полиоксомолибдатных нанокластеров и возможность их повторного диспергирования.

Ключевые слова: молибденовые сини, частицы молибденовых синей, редиспергирование, полиоксомолибдаты.

REDISPERSION OF MOLYBDENUM BLUES PARTICLES OBTAINED BY USING ASCORBIC ACID

Harlamova Daria Vyacheslavovna, Myachina Maria Andreevna, Gavrilova Natalia Nikolaevna
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

This article presents the results of investigation of molybdenum blue particles re-dispersion. The effect of drying temperature on the composition and structure of polyoxomolybdate nanoclusters and the possibility of redispersing particles was investigated.

Keywords: molybdenum blues, molybdenum blue particles, redispersion, polyoxomolybdates.

Молибденовые сини можно рассматривать как ультрамикрорегерогенные системы, дисперсной фазой которых являются нанокластерные полиоксомолибдаты (ПОМ). В зависимости от условий синтеза в водных растворах возможна самоорганизация фуллереноподобных, тороидальных или лимонобразных кластерных структур, размер которых варьируется от 3 до 6 нм [1]. Способность атома молибдена образовывать в растворах высокомолекулярные полиоксосоединения обусловлена строением его d-орбитали, следствием чего атомы молибдена могут иметь степени окисления +5 и +6 в составе изополимолибдатных структур. Создание оптимальных условий, таких как концентрация атомов молибдена в растворе, концентрация восстановителя и pH дисперсионной среды, приводит к самоорганизации изополимолибдатов различной формы и образованию ПОМ. Контроль условий в процессе синтеза дает возможность получить молибденоксидные кластеры требуемой формы.

Известно [2], что дисперсии молибденовых синей образуются в растворе с $\text{pH} < 3$ и определенном соотношении концентрации восстановителя и молибдат-ионов, не допускающим восстановления всех атомов молибдена. Образование соединений смешанной валентности приводит к поглощению в видимом диапазоне электромагнитного излучения на длине волны 750 нм и окрашиванию дисперсии в синий цвет. В процессе синтеза к молибденоксидным кластерам координируется большое количество гидроксильных групп и молекул воды, благодаря чему вокруг нанокластеров формируется развитая гидратная оболочка. Эта гидратная оболочка может являться одним из факторов, обеспечивающим

агрегативную устойчивость молибденовых синей. Определение природы устойчивости дисперсий необходимо для дальнейшего использования таких систем в различных научно-технических областях. Дисперсии молибденовых синей являются перспективным материалом для решения проблем биомедицинских технологий, а именно для адресной доставки лекарств [3]. Также в работе [4] продемонстрирована высокая эффективность использования молибденовых синей в качестве прекурсора карбида молибдена, применяемого в качестве катализатора в реакции углекислотной конверсии метана.

Однако анализ публикаций последних десятилетий показал, что подавляющее большинство работ в области полиоксомолибдатов, посвящено изучению координационной химии молибдена и особенностям строения молибденоксидных кластеров. В связи с чем существует необходимость в подробном изучении свойств водных дисперсий нанокластерных полиоксомолибдатов как коллоидных систем.

Устойчивость водных дисперсий может обеспечиваться за счет таких факторов, как электростатический, адсорбционно-сольватный и структурно-механический. С точки зрения устойчивости молибденовых синей адсорбционно-сольватный фактор может быть связан с наличием развитой гидратной оболочки на поверхности нанокластеров. Наличие гидратной оболочки можно определить по следующим свойствам: реологическим характеристиками, возможность повторного диспергирования частиц дисперсий, высушенных при разных температурах;

инфракрасные спектры нанокластеров; устойчивость в присутствии индифферентных электролитов.

В данной работе исследовали возможность повторного диспергирования в водных растворах частиц (нанокластеров) дисперсий молибденовых синей, высушенных при разных температурах.

Синтез дисперсий молибденовых синей осуществляли путем смешения растворов гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, являющейся восстановителем. Величину pH раствора регулировали введением соляной кислоты HCl. Исходя из ранее проведенных исследований были выбраны соотношения реагентов, позволяющих синтезировать устойчивые дисперсии. Мольное соотношение аскорбиновой кислоты и молибдена составило $[\text{R}] : [\text{Mo}] = 0,6$ и мольное соотношение соляной кислоты и молибдена $[\text{H}] : [\text{Mo}] = 0,5$.

Частицы молибденовых синей, были получены осаждением после добавления избытка хлорида калия к дисперсии и последующей многократной промывкой осадка раствором этилового спирта. Осадок высушивался на воздухе при комнатной температуре, после чего сушился при температурах 25°C, 50°C и 100°C с выдержкой 1 час. Спектры электронного поглощения были получены с использованием сканирующего спектрофотометра Leki SS2110 UV (MEDIORA OY, Финляндия) и кварцевых кювет с длиной оптического пути 10 мм. По изменениям значений оптической плотности соответствующего образца проводили качественную оценку изменения концентрации частиц. Гидродинамический радиус частиц дисперсий был измерен методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) на приборе Photocor Compact-Z (ООО «Photocor», Россия). Время накопления сигнала составляло 10 минут при мощности лазера 25 мВт и длине волны 658 нм, точность измерения 0,5 нм.

Измерение ИК-спектров проводилось на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) в спрессованных таблетках KBr в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} .

Концентрация дисперсий молибденовых синей определялась термогравиметрически, путем прокаливания дисперсий в фарфоровых тиглях при 600°C в течение двух часов.

Частицы повторно диспергировали в воде со значением pH = 2,5, которое соответствовало значению pH исходной дисперсии. Концентрация полученных систем составляла 0,4 %масс в пересчете на триоксид молибдена.

Анализ результатов инфракрасной спектроскопии частиц, высушенных при комнатной температуре, показал соответствие литературным данным [5], а именно набору характеристических полос в ИК-спектрах тороидального кластера Mo_{154} (рис. 1).

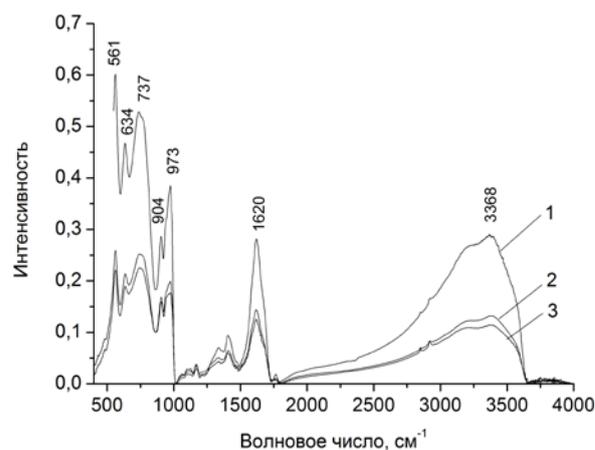


Рис. 1. ИК-спектры частиц, полученных с использованием аскорбиновой кислоты, высушенных при разных температурах: 1 – 25°C, 2 – 50°C, 3 – 100°C.

Наличие в ИК-спектре широкой полосы 3368 cm^{-1} соответствует валентными колебаниями OH-группы в молекуле воды, и полосы 1620 cm^{-1} – деформационным колебаниям молекулы воды. Это вызвано высокой концентрацией OH-групп на поверхности кластера, а также присутствием в структуре аквалигандов и внутрикластерной воды. Область 1000 – 400 cm^{-1} соответствует колебаниям внутрикластерной структуры.

Установлено, что полосы, соответствующие тороидальной структуре, все еще можно наблюдать при нагреве до 100°C. Наличие полного набора характеристических полос в спектре при температурах 50°C и 100°C свидетельствуют о сохранении структуры полиоксомолибдата. Кроме того, наличие в спектрах полос в области 3400 cm^{-1} и 1620 cm^{-1} высокой интенсивности говорит о присутствии лиганд молекул воды и OH-групп в структуре нанокластера после сушки при температурах 50°C и 100°C. Это свидетельствует о том, что нанокластеры, подвергшиеся сушке, все еще обладают большой гидрофильной поверхностью.

Повторное диспергирование частиц приводит к образованию дисперсий молибденовых синей, агрегативная устойчивость которых, вероятно, обеспечивается благодаря образованию гидратной оболочки на поверхности кластеров. Методом фотон-корреляционной спектроскопии было установлено, что в дисперсиях, присутствуют объекты, гидродинамический диаметр которых составляет 3 нм. Данный результат согласуется с представленной в литературе информацией о величине тороидальных полиоксомолибдатов, диаметр которых $\approx 3,5$ нм [1]. Анализ спектров электронного поглощения систем показал наличие максимумов, характерных для торообразных частиц (750 нм и 1080 нм). Стоит отметить, что характер линий спектров отличается от исходной дисперсии молибденовой сини, синтезированной с использованием аскорбиновой кислоты ранее (рис. 2). Спектр исходной молибденовой сини имеет более размытые максимумы, что, вероятно, связано с тем, что в дисперсионной среде присутствуют различные

молибденоксидные комплексы, содержащие Mo^V .

Устойчивость дисперсий, синтезированных из ксерогелей, высушенных при различных температурах, оценивалась на основании постоянства оптической плотности. Было обнаружено, что дисперсии сохраняют устойчивость в течение двух недель, затем наблюдается потеря устойчивости и выпадение осадка.

В связи с чем можно предположить, что устойчивость дисперсий молибденовых синей не может обеспечиваться лишь за счет наличия гидратного слоя на поверхности нанокластерных полиоксомолибдатов, существенное влияние на устойчивость оказывает состав дисперсионной среды.

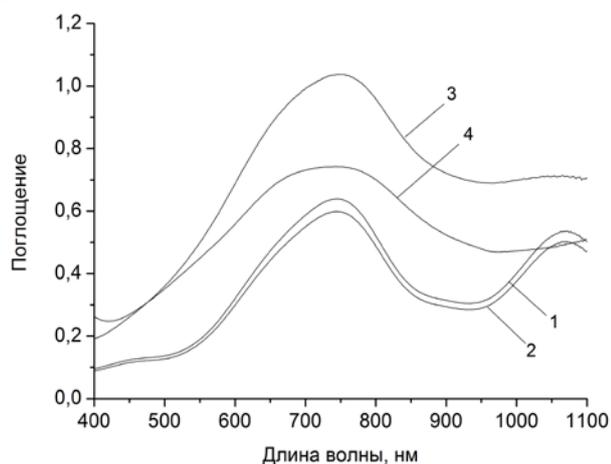


Рис. 2. Оптические спектры поглощения дисперсий, полученных после повторного диспергирования частиц, высушенных при: 1 – 25°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C; 4 – спектр исходной дисперсии молибденовой сини.

Таким образом методом инфракрасной спектроскопии было подтверждено наличие большого количества молекул воды в составе

нанокластерных полиоксомолибдатов, которые выступают в качестве аквалигандов. Это приводит к формированию сильно лиофилизированной поверхности нанокластера. Сушка частиц при температурах, не превышающих 100°C, не влияет на состав и структуру полиоксомолибдатов, что позволяет при повторном диспергировании частиц получить дисперсии молибденовых синей. Частицы дисперсий представляют собой тороидальные нанокластеры состава Mo_{154} .

Список литературы

1. Botar B., Ellern A., Kögerler P. Mapping the formation areas of giant molybdenum blue clusters: a spectroscopic study //Dalton Transactions. – 2012. – V. 41. – № 29. – P. 8951-8959.
2. Müller A., Serain C. Soluble molybdenum blues “des pudels kern” //Accounts of chemical research. – 2000. – V. 33. – № 1. – P. 2-10.
3. Остроушко А. А. и др. Оценка безопасности железо-молибденовых нанокластерных полиоксометаллатов, предназначенных для адресной доставки лекарственных веществ //Вестник Уральской медицинской академической науки. – 2011. – № 2. – С. 107-110.
4. Гаврилова Н. Н. и др. Золь-гель-синтез мембранных катализаторов $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различной архитектурой и их каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана //Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59. – № 5. – С. 612-621.
5. Grzhegorzhevskii K. V. et al. Thermal destruction of giant polyoxometalate nanoclusters: A vibrational spectroscopy study //Inorganica Chimica Acta. – 2019. – V. 489. – P. 287-300.

УДК 547.022.14

Виноградова А.К., Павлов П.А., Дудкин И.Ю., Коверда М.Н., Офицеров Е.Н.

К ОСОБЕННОСТЯМ РЕАКЦИИ МЕНШУТКИНА АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ И НИКОТИНА КАК ОСНОВАНИЯ

Виноградова¹ Анастасия Константиновна, студент 5 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,

Павлов¹ Павел Александрович, студент 5 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,

Дудкин¹ Илья Юрьевич, студент 2 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;

Коверда² Михаил Николаевич, аспирант 1 года факультета биологии и экологии;

Офицеров¹ Евгений Николаевич, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов; e-mail: ofitser@mail.ru;

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

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова. Россия, Ярославль, 150003, ул. Советская, 14.

Никотин имеет пассивный транспорт через гематоэнцефалический барьер (ГЭБ), природа которого (транспорта) неизвестна. Можно полагать, что эта его особенность обусловлена уникальной способностью растворяться как в полярных, так и неполярных средах за счёт обратимого протонирования молекулы в кислой среде, с одной стороны, и за счёт конформационного перехода из полярной формы в неполярную во время транспорта через ГЭБ, с другой стороны. Мы обратились к реакции алкилирования. Учитывая структурно-динамическую сложность процесса рассмотрены теоретически возможные структурные варианты, которые позволили выявить некоторые закономерности строения, присущие всем молекулам, имеющим пассивный транспорт через ГЭБ.

Ключевые слова: никотин, конформеры, моменты инерции, дипольные моменты, алкилирование, реакция Меншуткина, гематоэнцефалический барьер, пассивный транспорт.

TO THE PROBLEMS MENSCHUTKIN QUATERNIZATION REACTION OF NICOTINE

Vinogradova A. K.¹, Pavlov P.A.¹, Dudkin I.U.¹, Koverda M.N.², Ofitserov E.N.¹.

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

²P. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russia.

Nicotine has passive transport through the blood-brain barrier (BBB), the nature of which (transport) is still unknown. It can be assumed, on the one hand, that this feature of nicotine transport is due to the unique ability to dissolve in both polar and nonpolar solvents due to the reversible protonation of the molecule in an acidic medium and, on the other hand, due to the conformational transition from the polar form to the nonpolar one during transport through the BBB. We turned to the alkylation reaction. Considering the structural and dynamic complexity of the process, theoretically possible structural options are considered, which made it possible to reveal some structural patterns in all molecules that have passive transport through the BBB.

Keywords: nicotine, conformer, moments of inertia, dipole moments, alkylation, Menshutkin reaction, brain-blood barrier, passive transport.

Начиная с даты открытия, не пропадает интерес как к вопросам биологической активности алкалоида никотина, так и к способам его выделения, химической модификации и анализа. Уникальной особенностью никотина является его пассивный транспорт через гематоэнцефалический барьер (ГЭБ), что вселяет надежду на создание на его основе новых лекарств для лечения многих заболеваний мозга, однако его природа неизвестна. Можно полагать, что эта его особенность обусловлена уникальной способностью растворяться как в полярных, так и неполярных средах за счёт обратимого протонирования молекулы в кислой среде, с одной стороны, и за счёт конформационного перехода из полярной формы в неполярную во время транспорта через ГЭБ. Протонирование никотина

есть вырожденный вариант реакции Меншуткина – кватернизации атома азота, однако обратимость протонирования не позволяет экспериментально исследовать особенности как протонирования, так и конформационных переходов. Поэтому мы обратились к реакции алкилирования. Учитывая структурно-динамическую сложность процесса, рассмотрены теоретически возможные структурные варианты, которые позволили выявить некоторые закономерности строения, присущие всем молекулам, имеющим пассивный транспорт через ГЭБ. В докладе так же обсуждаются теоретические аспекты этих превращений, зависящих от структуры никотина. Последний существует в природе в виде двух энантиомеров, с преобладанием S-никотина, однако при алкилировании пирролидиниевого атома

азота появляется ещё один асимметрический центр, что существенно может усложнять состав реакционной смеси.

Структура молекулы никотина не так проста, как может показаться на первый взгляд. В молекуле два асимметрических атома – атом углерода и атом третичного азота, включенный в пятичленный пирролидиновый цикл. Включение атома N в малые циклы существенно увеличивает энергию активации или инверсии атома, и становится возможной фиксация отдельных изомеров (рис. 1).

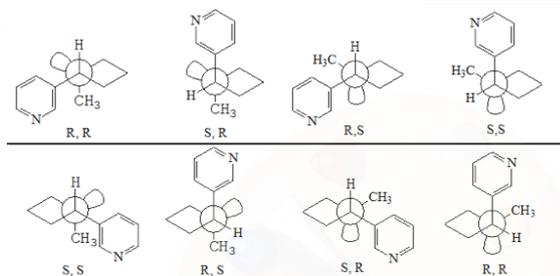


Рис. 1. Отдельные изомеры никотина

В свою очередь, учитывая, что в молекуле два атома азота с НЭП, которые обуславливают дипольный момент молекулы, возможно нахождение молекулы никотина в нескольких конформационных состояниях. Мы рассмотрим только принципиально важные для реализации физических свойств конформеры, различающиеся координацией или взаимным расположением НЭП азота. Наиболее вероятные, на наш взгляд, конформеры приведены ниже (рис. 2).

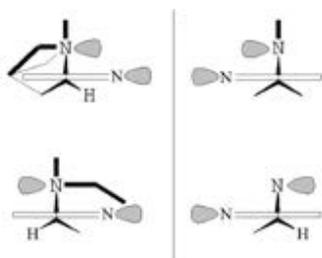


Рис. 2. Некоторые конформеры никотина

Дипольный момент молекулы, и, как следствие, физико-химические свойства, например, температура кипения и поведение никотина в растворе определяются углом между ориентацией НЭП атомов азота. Никотин обладает странным, на первый взгляд, поведением в растворах. Он хорошо растворяется как в полярных растворителях, начиная от воды, так и в неполярных. Растворимость никотина (не соли) в воде составляет 16 г/л, в ДМСО – 30 г/л.

Пиридин является менее сильным основанием, чем пиперидин, на атоме азота которого сосредоточена меньшая избыточная электронная плотность (дипольный момент пиперидина значительно меньше и равен 1,17 D (рис. 3).



Рис. 3. Дипольные моменты пиридина и пиперидина

Полагают, что основная причина, почему основность азота в пиридине понижена, заключается в том, что азот в этом соединении находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Согласно соображениям, высказанным выше относительно углерода, неподеленная пара электронов атома азота, ответственная за основные свойства, сильнее притягивается к ядру атома азота, что и приводит к снижению основности. Дипольные моменты для пиррола и пирролидина равны 1,80 и 1,57 D соответственно. Удивительным является то, что они имеют разную ориентацию. Ориентировочно можно вычислить дипольные моменты различных конформеров, если для их вычисления прибегнуть к аддитивной схеме и в качестве слагаемых векторов использовать дипольные моменты пиридина и пирролидина. Исходя из этих данных, моменты для никотина должны быть от 0,63 (чистый *транс*-изомер (для двугранного угла $\cos \theta = 0$) до 3,77 D (чистый *цис*-изомер ($\cos \theta = 0$)).

N-Метильная группа в пирролидине должна увеличивать дипольный момент, обусловленный резонансом, в результате чего суммарный дипольный момент будет больше 1,80.

На эту особенность никотина в литературе не обращали внимания. На наш взгляд, эта особенность – конформационная подвижность никотина и изменение дипольного момента или полярности молекулы, когда отдельные изомеры имеют разную полярность и объясняет частично пассивный транспорт никотина.

Исходя из этого, нами были рассчитаны дипольные моменты никотина в *цис*- и *транс*-конформациях полуэмпирическими методами Хартри–Фока с надстройками, а так же методом DFT, используя программный пакет ORCA. В результате получены следующие данные (рис. 4):

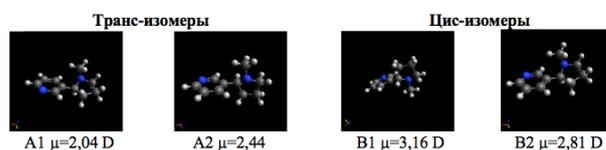


Рис. 4. Дипольные моменты для изомеров никотина

В свою очередь, реализация *цис*-положения НЭП в воде должна приводить к образования ассоциатов нового типа, когда гидрофобные области ориентированы внутрь ассоциата. Ориентация НЭП трансoidalная или близкая к трансoidalной позволяет молекулам воды стабилизировать эту структуру за счёт «псевдовнутримолекулярных» водородных связей. Этим, возможно, объясняется уникальность проникновения никотина через гематоэнцефалический барьер.

На этом особенности никотина не кончаются. Как известно, молекулы в жидкости вращаются, что приводит к детерминированию ряда физико-химических свойств [1]. Как правило, вращение происходит вокруг оси, имеющей минимальный момент инерции вращательного движения. Исходя из этого, становится ясной необходимость определения главных осей вращения молекулы и рассмотрения взаимосвязи вращения и продукции магнитного поля. С этой целью были вычислены моменты инерции вращательного движения относительно главных осей.

Расчёты моментов инерции конформеров производились следующим образом. Вначале для конформера, имеющего минимальную энергию производился неэмпирический расчёт оптимизированных координат атомов при помощи программного комплекса GAMESS (2018-R1-pgi-mkl, Метод Хартри-Фока, базис 6-31G*), которые затем использовались для расчёта моментов инерции в специально написанной нами для этого программе «Moments of inertia» [1-2]. Данные расчетов представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Данные расчетов

Изомер	Моменты инерции, Da·Å ²		
	I _x	I _y	I _z
A1	223,38	846,06	954,23
A2	244,24	868,50	919,67
B1	223,16	847,42	951,96
B2	245,76	864,02	913,99

Как следует из данных таблицы, моменты инерции как *транс*-, так и *цис*-(гош)конформеров практически совпадают. Это ещё одна особенность молекулы никотина. Вращение происходит как *транс*- так и *цис*-(гош)форм, при этом продуцируется магнитный момент и происходит ориентация в электромагнитных полях, наведенных вблизи нервных тканей головного мозга. На этот

возможный аспект транспорта, при котором участвуют электромагнитные поля молекул и мозга, как нам известно, внимания не обращается.

На наш взгляд, эту особенность можно объяснить, как раз, конформационной подвижностью никотина, когда отдельные изомеры имеют разную полярность. Так в воде, вероятно, никотин имеет структуру полярного конформера, а в неполярных растворителях – структуру с минимальным дипольным моментом. В свою очередь, реализация гош-положения НЭП в воде должна приводить к образованию ассоциатов нового типа, когда гидрофобные области ориентированы внутрь ассоциата.

Таким образом, теоретическое рассмотрение структуры никотина и его протонированных или алкилированных производных показывает, что в результате реакции Меншуткина должно образоваться 4 диастереомера, в итоге в равновесии должно находиться до восьми форм, что чрезвычайно затрудняет анализ продуктов реакции Меншуткина. С другой стороны, это разнообразие форм, имеющих различную полярность и переход из одной формы – полярной в менее полярную, может и объяснить легкость пассивного транспорта никотина через гематоэнцефалический барьер. По крайней мере – это одна из причин легкости преодоления барьера.

Список литературы

1. Коверда М.Н., Коверда А.А., Офицеров Е.Н. Программа «Moments of inertia» для расчёта моментов инерции вращательного движения молекул //Бутлеровские сообщения. – 2019. - Vol. 57. - №. 3. - P. 42-50
2. GitHub: development platform [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://github.com/solamir/moments_of_inertia (дата обращения: 30.05.2020).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 67.08:678:691.168

Бурмицкий М.С., Олихова Ю.В., Ивашкина В.Н.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В СОСТАВЕ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ И АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Бурмицкий Максим Сергеевич, студент бакалавриата 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Олихова Юлия Викторовна, к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс,

yuolihova@muctr.ru;

Ивашкина Вера Николаевна, ведущий инженер кафедры технологии переработки пластмасс.

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

Россия, 125190, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В статье показаны преимущества применения полимерных модификаторов для улучшения свойств материалов, применяемых в дорожном строительстве. Проанализированы способы введения отходов шитого полиэтилена в состав асфальтобетонных смесей. Исследованы свойства образцов сепараторов из отработанных аккумуляторных батарей для последующего применения в качестве добавки в полимерно-битумные вяжущие.

Ключевые слова: шитый полиэтилен, отходы, полимерно-битумное вяжущее, сепаратор, аккумулятор.

PROSPECTS OF APPLICATION OF PLASTIC WASTE IN THE COMPOSITION OF POLYMER-BITUMEN BINDERS AND ASPHALT MIXTURES

Burmitsky M.S., Olikhova Yu.V., Ivashkina V.N.

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

The article shows the advantages of using polymer modifiers to improve the properties of materials used in road construction. The methods of introducing cross-linked polyethylene waste in the composition of asphalt mixtures were analyzed. The properties of samples of separators from spent batteries for subsequent use as an additive in polymer-bitumen binders were investigated.

Key words: cross-linked polyethylene, waste, polymer-bitumen binder, separator, battery.

Развитие дорожной сети в РФ невозможно без создания новых, эффективных дорожных материалов. Начиная с 2003 г., когда был утвержден ГОСТ 52056-2003, на законодательном уровне была установлена обязательность применения полимеров в составе битумных вяжущих, применяющихся при производстве асфальтобетонных смесей.

Асфальтобетонная смесь состоит на 94 мас. % из дисперсных минеральных наполнителей (щебня, гравия или песка различных фракций), а также других мелкодисперсных добавок, смешанных с полимерно-битумным вяжущим (ПБВ), содержание которого, как правило, составляет 6 мас. %. В составе ПБВ содержится 93-95 мас. % битума дорожных марок (БНД) и 2-6 мас. % полимерных и других технологических добавок (пластификаторов, разбавителей и пр.) [1]. Таким образом, доля полимерных модификаторов в составе асфальтобетонных смесей мала – менее 1%. Однако эта незначительная, на первый взгляд, добавка существенным образом влияет на весь комплекс свойств ПБВ, асфальтобетонных смесей и дорожных покрытий.

В качестве полимерных модификаторов ПБВ рекомендовано применение стирол-бутадиен-стирольного сополимера (СБС) [2]. Применяются также другие эластомеры и термоэластопласты (бутадиеновые и хлоропреновые каучуки, стирол-этилен-бутилен-стирольный сополимер и их аналоги). Введение этих модифицирующих добавок позволяет повысить эластичность, адгезионные свойства, теплостойкость вяжущих, позитивно сказывается на колееустойкости и долговечности

дорожных покрытий вследствие того, что они формируют при набухании в битуме пространственную сетку связей.

В последние годы большое внимание уделяется возможности использования в составе ПБВ различных полимерных отходов. Это объясняется необходимостью решения насущной экологической проблемы – утилизации все возрастающих объемов отходов данного типа. Основными источниками полимерных отходов являются предприятия по переработке пластмасс (бракованные изделия и отходы, которые не задействуются в дальнейшем производстве), промышленные и торговые предприятия (тара, упаковка и упаковочные материалы), отходы различных отраслей (например, сельскохозяйственная пленка), потребительские отходы (упаковка, старая одежда из синтетических тканей, вышедшие из строя изделия из пластмасс, в том числе мебель и прочие предметы интерьера, изношенные шины, автомобильные аккумуляторы и пр.).

Следует отметить, что полимерные отходы не только не ухудшают качество ПБВ, но способны придавать дорожным вяжущим особые свойства. Изучению влияния различного типа полимерных отходов на свойства ПБВ посвящено множество работ [3-5]. В настоящее время наибольшее распространение получили резинотехнические и шинные отходы, на основе которых получают резинобитумные вяжущие с повышенной эластичностью, а также смешанные полиолефиновые отходы упаковки, придающие ПБВ повышенную теплостойкость [6-9].

Интерес представляет поиск путей применения в составе дорожных материалов других полимерных отходов, таких как сшитый полиэтилен (РЕХ). Это трудно перерабатываемые отходы, поскольку наличие сетчатой структуры в РЕХ препятствует его растворению в ПБВ.

РЕХ используют для изготовления литевых и выдувных емкостей, обладающих повышенной, по сравнению с полиэтиленовыми, размерной стабильностью, спортивных товаров, материалов для теплоизоляции и отделки автомобилей. Однако наиболее широкое применение он нашел в качестве кабельной изоляции, при изготовлении труб для холодного и горячего водоснабжения, элементов систем отопления. Огромное количество отходов, представленных в виде кабелей и труб, отправляется ежегодно на свалки, 20% из них – это РЕХ [10].

РЕХ получают методами силанольного, перекисного или радиационного сшивания. Доля гель-фракции значительно варьируется, но может достигать 70% и более [11]. В результате отходы РЕХ преимущественно захораниваются или сжигаются [12]. Известны способы повторного использования данных отходов в качестве модификатора первичного полиэтилена при изготовлении кабельной изоляции, изделий методом ротационного формования, добавки в бетон [13-16]. Однако особый интерес представляет применение отходов РЕХ при производстве материалов для дорожного строительства в связи с потенциально большими объемами утилизации.

Предложено два способа введения РЕХ в состав асфальтобетонных смесей: добавление измельченных отходов к минеральной части (так называемый «сухой» способ) и «мокрый» способ, заключающийся во введении вторичного РЕХ в качестве модифицирующей добавки в состав ПБВ.

Таблица 1. Растворимость исследуемых образцов

Образец	Растворители			
	Ацетон		Толуол	
	Внешний вид	$\Delta m_{\text{ацет}}$, %	Внешний вид	$\Delta m_{\text{толу}}$, %
1	Раствор окрасился в серый цвет	-0,6	Изменения отсутствуют	-
2	Раствор окрасился в серый цвет	-0,7	Изменения отсутствуют	-

По-видимому, окрашивание раствора ацетона в сочетании с незначительной потерей массы объясняется частичным вымыванием наполнителя, пигментов или красителей из образцов.

Спектральные исследования проводили на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) с приставкой НПВО в диапазоне 4000-300 см⁻¹. Было установлено, что пленки изготовлены из полиэтилена, наполненного кремнеземом. С учетом имеющихся данных о растворимости [19], можно предположить, что исследуемые образцы являются наполненным РЕХ, свойства которого приведены в таблице 2. Плотность ρ определяли по ГОСТ 15139-69, содержание летучих X – по ГОСТ 26359-84, водопоглощение W – по ГОСТ 4650-2014 при

При использовании «сухого» способа по данным [17] наблюдалось уменьшение деформации, увеличение усталостной прочности асфальтобетона, улучшилась адгезия между битумом и заполнителями. Авторами [18] показано, что замена 5 мас. % гранитных заполнителей асфальтобетонной смеси отходами РЕХ приводит к повышению температуры размягчения и снижению плотности смеси на 5%, однако не способствует повышению водостойкости и эластичности асфальтобетонных смесей. Введение отходов непосредственно в битум позволяет повысить деформационную устойчивость, снизить термочувствительность, повысить теплостойкость битумных вяжущих при одновременном повышении их жесткости.

РЕХ применяется при производстве сепараторов автомобильных аккумуляторов [19, 20]. Сепараторы являются тонкими пористыми листами-перегородками, производимыми из различных полимерных материалов, служащими для разделения разнополярных электродов [21]. В данной работе были определены свойства двух фрагментов сепараторов из отработанных батарей свинцово-кислотных аккумуляторов.

Визуально образцы представляли собой гибкие пленки различных оттенков серого цвета. При воздействии на образцы пламени горелки они не плавилась.

Одним из важнейших свойств полимеров является их растворимость. Результаты определения растворимости исследуемых образцов, оцениваемой качественно (по изменению внешнего вида) и по изменению массы после выдержки в ацетоне и толуоле ($\Delta m_{\text{ацет}}$ и $\Delta m_{\text{толу}}$) в течение 3 суток при комнатной температуре представлены в таблице 1.

температуре 23 °С и после выдержки в кипящей воде в течение 30 мин.

Таблица 2. Свойства исследуемых образцов

Образец	ρ , г/см ³	X , %	W , %	
			23 °С	Кип. вода
1	1,7991	45,7	68,8	48,6
2	1,8183	44,7	80,5	65,5

Значения плотности образцов свидетельствуют о том, что пленки являются наполненными. Количество наполнителя, вводимого в состав материалов для изготовления сепараторов, варьируется от 15-20 до 120-250 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера [20]. Значительное водопоглощение образцов объясняется их пористой структурой и наличием гигроскопичного наполнителя. Пористость сепараторов, как правило, находится в диапазоне 20-70% в зависимости от вида

сепаратора и материала, из которого он изготовлен. Пористая структура пленок, из которых изготавливают сепараторы, будет способствовать более равномерному распределению битума в объеме частиц РЕХ в процессе введения измельченных отходов в состав ПБВ. Измельчение отходов может осуществляться на различном оборудовании, в результате чего частицы будут иметь разные размеры и гранулометрический состав. В работе отходы РЕХ измельчали на ножевой дробилке. Размер частиц не превышал 10 мм. После отсева фракцию 0,63-2,00 мм подвергли крекингу в гудроне для получения продуктов с меньшей молекулярной массой. Процесс проводили при 300 °С в течение 4 ч. При этом наблюдалось незначительное набухание частиц в гудроне. Полученную смесь вводили в ПБВ, однако добиться получения однородного вяжущего не удалось. Работы оптимизации параметров крекинга и подбора компонента, способствующего равномерному распределению отходов РЕХ в вяжущем, продолжаются.

Анализ применения отходов сшитого полиэтилена в составе асфальтобетонных смесей показал, что возможно его введение в ПБВ совместно с минеральными компонентами смесей и добавление в качестве модификатора в битум. Второй путь требует подбора компатибилизатора для получения однородного ПБВ, свойства которого будут соответствовать ГОСТ. Перспективным следует считать применение данного вида отходов в несущем основании и дополнительных слоях основания дорожной одежды. Это позволит уменьшить объемы захоронения и снизить экологическую нагрузку от отходов сшитого полиэтилена.

Список литературы

1. Соломенцев А.Б. Классификация и номенклатура модифицирующих добавок для битума // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2008. – № 1. – С. 14-16.
2. ГОСТ Р 52056-2003. Вяжущие полимерно-битумные дорожные. Технические условия (принят и введен в действие Постановлением Госстандарта РФ от 23.05.2003 № 157. М.:СТАНДАРТИНФОРМ, 2007. 8 с.
3. Bleiro L., Moreno-Navarro F., Tauste-Martínez R., Jose Matos J., Rubio-Gámez M.C. Reclaimed polymers as asphalt binder modifiers for more sustainable roads: A Review//Sustainability. – 2019. – 11. – 646 p.
4. Ширияев А.О. Полимерные модификаторы битумных вяжущих// Вестник БГТУ имени В.Г. Шухова. – 2017. – № 11. – С. 48-54.
5. Costa, L.M.; Silva, H.; Oliveira, J.R.; Fernandes, S.R. Incorporation of waste plastic in asphalt binders to improve their performance in the pavement//International Journal of Pavement Research and Technology. – 2013. – № 6. – P. 457-464.
6. Лукьянова М. А., Вахьянов Е. М. Обоснование рационального состава битумных вяжущих модифицированных резиновой крошкой // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – № 4 (110). – С.143-146.

7. Осипчик В.С. Повышение эксплуатационных свойств резинонаполненных битумных вяжущих//Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19. – № 8. – С. 50-53.
8. Костромина Н.В. Утилизация резиновой крошки из отработанных автомобильных шин для модификации битумных вяжущих// Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. ст. VI Всерос. конф. с международным участием (Чебоксары: ЧГУ им. И.Н. Ульянова). – 2016. С. 66-67.
9. Осипчик В.С. Резинонаполненный дорожный битумный материал с улучшенными эксплуатационными свойствами// Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 22. – С. 57-60.
10. The Shell Bitumen Handbook. Fifth Edition. ShellBitumen. – 2003. – 460 p.
11. Николаев О.О., Бритов В.П. Анализ и технологические решения вторичной переработки полимерных отходов кабельной промышленности // Материалы межд. науч.-практ. конф. Машины, агрегаты и процессы. Проектирование, создание и модернизация, СПб. : 2019. – С.102-106.
12. Singh P., Déparrois N., Burra K.G., Bhattacharya S., Gupta A.K. Energy recovery from cross-linked polyethylene wastes using pyrolysis and CO₂ assisted gasification // Applied Energy. – 2019. – 254. – 113722. doi:10.1016/j.apenergy.2019.113722.
13. Freitas R.S., Bonse B.C. Cross-linked polyethylene (XLPE) as filler in high-density polyethylene: Effect of content and particle size // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2055. – 020009. doi:10.1063/1.5084810.
14. Sirisinha K., Chuaythong P. Reprocessable silane-crosslinked polyethylene: property and utilization as toughness enhancer for high-density polyethylene // Journal of Materials Science. – 2014. – Vol. 49. – P. 5182-5189.
15. Diaz S., Kearns M. P., Ortega Z., Benítez, A. N. Recycling of polymeric fraction of cable waste by rotational moulding // Waste Management. – 2018. – V. 76. – № 6. – P. 199-206.
16. Zéhila G.-Ph., Assaad J.J. Feasibility of concrete mixtures containing cross-linked polyethylene waste materials // Construction and Building Materials. – 2019. – V. 226. – P. 1-10.
17. Kalantar Z.N.; Karim M.R.; Mahrez A. A review of using waste and virgin polymer in pavement // Construction and Building Materials. – 2012. – № 33. – P. 55-62.
18. Costa L., Peralta J. Oliveira J., Silva H. A new life for cross-linked plastic waste as aggregates and binder modifier for asphalt // Applied Science. – 2017. № 7. – P. 3-16.
19. Состав и структура полимерсодержащих отходов ОАО "Белшветмет" / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. – Минск: БГТУ, 2015. – № 4 (177). – С. 74-77.
20. Современные технологии производства сепараторов для аккумуляторных батарей из полимерных материалов / Р.Г. Ибрагимов [и др.] // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – вып. 18. – С. 52-64.
21. http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=794 (дата обращения: 02.05.2020)

УДК 678.027

Воробьева К.Н., Шерышев М.А.

ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЯ НА ПРИМЕРЕ КРЫШКИ

Воробьева Ксения Николаевна, студентка 1 курса магистратуры, кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: vorobevaxn@gmail.com;

Шерышев Михаил Анатольевич, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс.

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

Россия, 125190, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Выбор технологии производства является первоочередной задачей для инженера-технолога. Показана необходимость умения работать с техническим заданием, знание процессов переработки пластмасс для обеспечения наилучшего результата.

Ключевые слова: крышка, техническое задание, сырье, литье под давлением, технологическая схема, пресс-форма, конструирование

CHOOSING THE TECHNOLOGY OF PRODUCT PRODUCTION ON THE EXAMPLE OF A COVER

Vorobeva K.N., Sheryshev M.A.

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

The choice of production technology is a priority for the process engineer. You need to be able to work with the technical task, knowledge of plastic processing processes, to ensure the best result.

Keywords: cover, technical specification, raw materials, injection molding, flow chart, mold, design

Все изделия, окружающие нас в повседневной жизни, проходят долгий путь от идеи до реализации. В данной статье рассмотрен пример выбора технологии производства изделия из пластмассы «крышка».

Создание формы и выбор технологии начинаются с технического задания, получаемого от заказчика. Техническое задание может быть представлено тремя способами: идея – словесное описание продукта, 3D-модель и просьба сделать аналог уже существующего изделия. В данном случае рассмотрим выбор процесса производства и технологию на примере уже готового изделия «крышка» (рисунок 1).



Рис. 1. Изделие «крышка»

Работа с техническим заданием. Первым этапом является описание предмета и определение области применения. Данный тип крышек используется в косметологии, для фасовки, транспортировки и хранения кремов и других средств со схожей консистенцией, и отличается небольшим весом и размерами, что обеспечивает удобство, как при транспортировке, так и хранении. Основное назначение – защита содержимого как от воздействия внешних факторов, таких как прямые

солнечные лучи, влага, пыль, грязь и другие элементы окружающей среды, так и от проливания. «Крышка» может быть окрашена в различные цвета, но по заданию она должна иметь белый цвет и глянцевую поверхность. Оптимальная температура эксплуатации изделия лежит в промежутке от 15 до 35°C, при необходимости может достигать 50°C, и выдерживать низкие температуры при транспортировке в холодные регионы страны. Предотвращение от разливания продукта обеспечивает резьба, а закругленные края обеспечивают лучший захват крышки рукой. От этих данных и следует отталкиваться при выборе метода переработки и сырья.

Выбор способа производства. Следующим шагом будет выбор способа производства, он является предварительным перед выбором сырья. Можно выделить два способа производства крышки – литье под давлением и термоформование, но, чтобы определить лучший вариант, необходимо сравнить оба метода производства. Литье под давлением дает большую производительность, позволяет получать изделия сложной формы с минимальными отходами, использовать несколько материалов за один цикл и имеет маленькую трудоемкость отделочных работ, в то время как термоформование позволяет начать производство с минимальными начальными затратами для производства пресс-формы, большую производительность. Оба процесса могут быть полностью автоматизированы. Решая, какой метод лучше всего выбрать, важно принять во внимание следующие факторы: количество продукции, необходимый дизайн, технические требования, сроки, начальные расходы и бюджет в целом. Производство крышки считается многосерийным

производством, так как спрос на косметические продукты постоянен. Внешняя глянцевая поверхность без последующей обработки может быть получена только литьём под давлением. Также при литье под давлением есть возможность получить более толстые стенки, что нам и необходимо.

Подбор сырья. Третий этап при выборе процесса производства – это выбор материала. Для начала необходимо изучить санитарно-эпидемиологические нормы и правила (СанПиН), в которых прописаны все требования к материалу, его хранению, а также к хранению готовой продукции. Для «крышки» было изучено требование [1], в котором говорится, что все материалы должны быть снабжены сертификатами качества, храниться в специальных помещениях, материал должен быть разрешен для использования в косметической отрасли. Всем требованиям отвечают три полимера: полиэтилен, полипропилен и полистирол. Эти полимеры имеют как сходства, так и различия. Таким образом, разделяя сферы применения, можно получить максимум выгоды от существующих отличий между этими полимерами. Поэтому при производстве крышки будет более целесообразно использование полипропилена. Он отвечает всех необходимым требованиям и имеет не дорогую стоимость. Полипропилен хорошо перерабатывается литьём под давлением и его рекомендуемое назначение - изготовление изделий технического и бытового назначения [2]. Далее по нормативному документу [2] идет изучение характеристик различных марок для выбора основной. В данной работе была выбрана марка полипропилена 01020 с

характеристиками, указанными в таблице 1. Также к ПП в соответствии с ГОСТом добавляется белый краситель, двуокись титана, массовая доля пигмента составляет не более 0,6%.

Таблица 1. Характеристики ПП марки 01020

Наименование показателя	Норма для марки 01020	
	Первый сорт	Второй сорт
Показатель текучести расплава, г/10 мин	1,3-2,6	1,3-2,6
Разброс значений показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более	±15	±20
Количество включений, шт., не более	3	10
Массовая доля летучих, %, не более	0,12	0,15
Предел текучести при растяжении, МПа (кгс/см ²), не менее	31	30
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600	300
Линейная усадка в форме, %	1,5-2,5	
Насыпная плотность гранул, кг/м ³	480 - 520	
Температура плавления, °С	160 - 168	

Создание пресс формы. Заключаящим этапом является создание пресс-формы (ПФ) для производства. Для этого создается техническое задание (таблица 2) для конструкторского бюро, к которому прикладываются чертежи изделия и характеристики машин, участвующих в производстве.

Таблица 2. Техническое задание на производство пресс-формы

Наименование	Крышка для кремов
Полимерный материал	ПП Бален 01020
Расчетная усадка %	1,7
Толщина стенки	1мм
Объём детали, куб. см.	6 гр
Дополнительная информация по изделию	Крышка навинчивается на корпус. Обеспечить герметичность соединения.
Пресс-форма (ПФ)	
Количество мест в ПФ (гнездность)	4
Тип конструкции ПФ:	Двухплитная
Режим работы ПФ, цикл, не более, с:	Автоматический, не более 15 с
Вид литниковой системы	Холодноканальная система
Способ оформления поднутренний (резьбы)	Оформляющая знак
Сложность конструкции ПФ:	С одной плоскостью разъёма
Способ выталкивания:	Плита толкателей, толкатель центрального литника
Материал формообразующих частей	Сталь
Материал матриц	Сталь
Тип впускного литника	Тоннельные литники
Термостатирование, охлаждение	Термостатирования нет
Система подключения	Быстроразъемные соединения

Создание формы начинается с создания инженером-конструктором 3D-модели изделия, где учитывается усадка материала в форме, выбирается место разъема формы, а также необходимые технологические уклоны (до 1°), для обеспечения эффективного извлечения готового изделия из формы.

Все пресс-формы состоят из стандартного пакета плит, системы толкателей и системы охлаждения, снабжены рым-болтом и ножками для их транспортировки, но могут быть модифицированы, в зависимости от пожеланий заказчика или особенностей изделия. Все элементы формы изготавливаются из стали.

Далее создается схема расположения изделий в форме с примерным расположением системы охлаждения по которой определяют стандартный размер плит. В зависимости от размеров изделия выбирается стандартная толщина всех плит, чтобы готовый пакет подходил под характеристики литейной машины и был экономически выгодным.

Помимо 3D-модели изделия строится модель литниковой системы, размеры и вес которой не должен превышать вес всех изделий, иначе в процессе производства будет большое количество отходов, что экономически не выгодно.

По готовой модели в плитах матрицы и пуансона делают формообразующие полости и полости под литниковую систему. Создается система охлаждения, чтобы обеспечить наиболее эффективный теплообмен между хладагентом и изделием в форме. Далее идет работа с системой толкателей: в техническом задании указывается, что необходим толкатель центрального литника, а извлечение изделия осуществляется за счет плиты съема. Также из-за наличия резьбы нам понадобится устройство свинчивания, которое будет приводиться в движение расположенным над формой гидромотором и при раскрытии формы крышка будет свинчиваться с формообразующего знака. Все эти элементы необходимо устанавливать таким образом, чтобы не происходило утечек материала, иначе работа будет неэффективной. Форма состоит из подвижной и неподвижной части, все элементы которых соединены между собой болтами, а элементы, имеющие ось вращения, закрепляются с помощью штифта.

Таким образом мы получаем 3D-модель формы, по которой сложно сделать саму форму, вследствие чего инженер-конструктор переносит её на чертежи, где показаны все размеры, необходимые разрезы, дополнительные виды, а также делает спецификацию всех элементов, присутствующих в форме.

Заключаящим этапом является передача всех документов в производство, где изготавливают все элементы, собирают форму (рисунок 2) и отправляют на испытания. После успешного прохождения испытаний, собирается пакет документов, и форма передается заказчику.

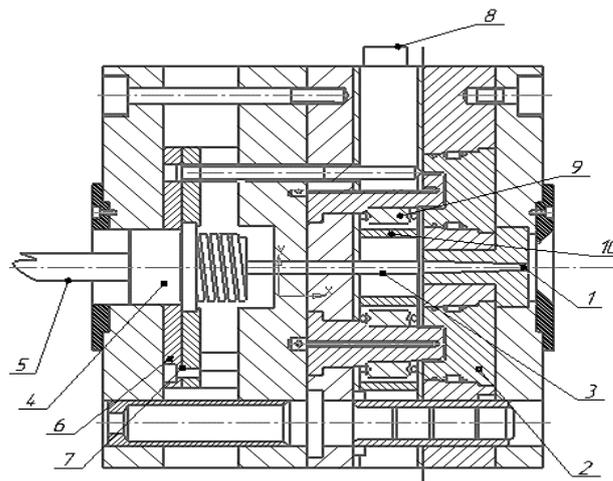


Рис. 2. Пресс-форма для изготовления крышек

На рисунке представлено применение четырёхгнездной литейной формы для изготовления крышек. В формующие полости впрыск осуществляется через центральный литниковый канал 1, разводящие литниковые каналы и туннельные впускные литниковые каналы с впуском с боковой стороны. Для сталкивания крышек с формообразующих знаков служит плита съема 2, в которой также находится разводящий литниковый канал и отверстие для цапфы съемника впускного литника. При раскрытии формы отлитые изделия извлекаются из формующих полостей, а центральный литник из литниковой втулки. Туннельные литники отделяются. Гидромотор 8 начинает работать, приводит в движение вал с зубцами 10 и шестерни 9, закрепленные на знаке, начинают вращение, и таким образом крышки выкручиваются, затем плита съема 2 перемещается вправо, крышки под ее действием снимаются с формообразующих знаков. Дополнительный ход выталкивания толкателя 3 впускных литников, необходимый для его сталкивания с плиты съема 2, обеспечивает выталкивающий ускоритель 4. Выталкивающий ускоритель встроен в центр формы. Хвостовик 5 располагается в резьбовом отверстии основания выталкивающего ускорителя, который захватывает обе плиты толкателей 6,7.

Таким образом, в работе показан процесс создания производства на примере изделия «крышка», были рассмотрены все основные этапы работы, выбран метод переработки, сырье, создано техническое задание на производство формы, рассмотрены основы конструирования и принцип работы пресс-формы.

Список литературы

1. СанПиН 1.2.681-97 Гигиенические требования к производству и безопасности парфюмерно-косметической продукции; 1998-02-01. – Москва: Минздрав России, 1998. – 60 с.
2. ГОСТ 26996-86 Полипропилен и сополимеры пропилена. Технические условия (с Изменениями N 1, 2); 1988-01-01. – Москва: ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ, 2002. – 35 с.

УДК 667.653

Зеленская А.Д., Федякова Н.В., Павлов А.В.

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕЕ ЛАКОКРАСОЧНОЕ ПОКРЫТИЕ ПО МЕТАЛЛУ

Зеленская Александра Дмитриевна, техник I категории кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, магистрант 2-го года обучения, e-mail: aleksandra_zel@mail.ru;

Федякова Наталия Владимировна, к.т.н., старший преподаватель кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Павлов Александр Валерьевич, ассистент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий.

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

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Основной целью работы является разработка цинксоодержащей межоперационной грунтовки для обеспечения временной антикоррозионной защиты стальных конструкций на период транспортирования, хранения и монтажа и ее предварительные испытания. Разрабатываемая грунтовка должна быть представлена в двух цветах. Для достижения поставленной цели были использованы частицы цинка различной формы и эпоксидные смолы различной молекулярной массы.

Ключевые слова: лакокрасочные покрытия, эпоксидные лакокрасочные материалы, межоперационная грунтовка, сварка

FUNCTIONAL ZINC-CONTAINING PAINT METAL COATING

Zelenskaya A.D., Fedyakova N.V., Pavlov A.V.

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

The main goal of the work is developing of the zinc-containing pre-fabrication primer to provide temporary corrosion protection of steel structures for the period of transportation, storage and installation and its preliminary tests. The primer under development should be presented in two colors. To achieve this goal, zinc particles of various shapes and epoxy resins of various molecular weights were used.

Keywords: paint coatings, epoxy paints and varnishes, shopprimer, welding

В настоящее время во всех отраслях промышленности возрастает доля лакокрасочных покрытий (ЛКП) со специальными свойствами. Такие покрытия часто называют функциональными, так как они предназначены для решения конкретных, узконаправленных целей [1,2]. Кроме того, современные покрытия должны быть полифункциональными. Этот факт усложняет процесс их разработки и является настоящим вызовом для ученых.

Известно, что цинк является одним из самых популярных металлических пигментов, применяемых в лакокрасочной промышленности [3]. В составе ЛКП он обеспечивает защитные свойства, которые определяются диффузионной проницаемостью, электрохимическими процессами на границе раздела подложка-покрытие и адгезионной прочностью. Однако, в последнее время наблюдается тенденция снижения содержания цинка в покрытии за счет изменения формы частиц от сферических к чешуйчатым [4]. Тем не менее, цинк активно используют при создании антикоррозионных, водостойких, токопроводящих покрытий для нанесения методом распыления. В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан способ получения цинк-полимерного покрытия,

получаемого методом катодного электроосаждения из смеси растворов эпоксиаминного аддукта, модифицированного блокированным изоцианатом, и соли цинка [5, 6, 7]. В результате образуются покрытия с наноразмерными частицами, которые увеличивают твердость и водостойкость покрытий.

Цинк используется как пигмент и в грунтовках, называемых межоперационными. Межоперационная грунтовка (англ. pre-fabrication primer) - быстросохнущий лакокрасочный материал (ЛКМ), наносимый на металлическую поверхность после абразивной струйной очистки для защиты металлической поверхности в процессе монтажа и допускающий проведение резки и сварки [8]. В лакокрасочной промышленности также можно встретить термин «шоппраймер» (англ. shopprimer), что является отголоском названия, принятого за рубежом. К таким ЛКМ предъявляются особые требования [9]. Межоперационные грунтовки должны обеспечивать:

а) пригодность к нанесению распылением с образованием равномерного слоя с толщиной высушенного покрытия обычно от 15 мкм до 30 мкм;

б) минимальное время высыхания. Грунтование обычно осуществляется на линии автоматической струйной очистки, позволяющей обрабатывать

продукты с линейной скоростью от 1 м до 3 м в минуту;

в) устойчивость к осуществлению обычных манипуляций, включающих воздействие роликового настила конвейера, магнитных кранов и т.д.;

г) функциональную долговечность покрытия в течение ограниченного промежутка времени (3-6 месяцев);

д) возможность проведения обычных процедур обработки, таких как сварка или газовая резка, без серьезных затруднений из-за первичного слоя. Заводские грунтотки обычно сертифицируют с точки зрения качества резки и сварки, а также охраны здоровья и безопасности;

е) недопустимость превышения пределов выделения паров из грунтотки во время сварки или резки, установленных для производственной среды;

ж) толерантную сочетаемость с покрывными слоями системы ЛКП при минимальной подготовке загрунтованной поверхности при условии, что эта поверхность находится в хорошем состоянии. Требуемая подготовка поверхности должна быть определена заранее, до начала окраски.

Межоперационные грунтотки широко представлены на зарубежном рынке. Основными фирмами, разрабатывающими и производящими такие ЛКМ, являются Hempel (Дания), Jotun (Норвегия), AkzoNobel (Нидерланды). На российском рынке таких материалов немного, их можно встретить у крупных промышленных производителей: Русские краски, Акрус, Эмлак. В

2015 году Правительством РФ был принято решение к 2020 г. снизить импортозависимость в среднем с 88% до 40%, а конкретно в судостроении с 55 % до 30 % [10].

Поэтому одной из актуальных задач на сегодня является создание специального лакокрасочного материала для промышленных нужд, позволяющего предотвращать коррозию сталей в процессе транспортировки и межоперационного хранения, а также не требующего удаления для нанесения последующих слоев.

Разрабатываемая межоперационная грунтотка планируется к применению в области судостроения. Ввиду особых требований судостроительной области, наибольшее распространение получили материалы на основе эпоксидных и алкидных олигомеров, полиуретанов и полимеров на основе винилхлорида. В наши дни также активно ведется разработка этилсиликатных покрытий. Но этилсиликатные грунтотки, содержащие цинк, имеют существенный недостаток – ограниченный срок годности и чувствительность к условиям хранения. Это связано с особенностями отверждения этилсиликатного связующего, формирование таких покрытий происходит с помощью воды, и они чувствительны к влаге воздуха. Каждый из перечисленных видов пленкообразующих применяется для окрашивания различных конструктивных частей судов и кораблей. В таблице 1 приведены типы пленкообразователей, их особенности для окрашивания судов.

Таблица 1. Применение основных пленкообразователей для ЛКМ в судостроении [11]

Тип	Область применения	Условия и объекты на судне, где применение: исключено/(ограничено)	Примечание
Алкиды	Палубные ЛКП	Внутренние отсеки, дымовые трубы, подводная часть	Комбинация с ПВХ и хлоркаучуком улучшает водостойкость покрытий
Эпоксидэфир	Палубные ЛКП	Подводная часть / (поверхности, контактирующие с открытой атмосферой)	Верхний слой покрытий имеет тенденцию к мелению
Хлоркаучуки	ЛКП специального назначения	При воздействии температуры и масла выше 60 °С	Комбинация с алкидами повышает блеск покрытия
Виниловые смолы	Окраска подводной части, балластных баков	Температура выше 60 °С	Толщина покрытий под водой 120-200 мкм
Эпоксидные смолы	Полифункциональные ЛКП	При значительном воздействии воды / (поверхности, контактирующие с открытой атмосферой)	Тенденция к мелению
Полиуретаны	Универсальные ЛКП	Хорошие атмосферостойкость, блеск, твердость, водо- и светостойкость покрытий, ЛКМ экономической категории-премиум	
Модифицированный битум	Баки хранения питьевой воды, полы	Воздействие масел	Возможность сочетания с эпоксидными смолами

Производство межоперационных грунтовок на основе оксидных олигомеров по-прежнему актуально. Эпоксидные олигомеры обладают высокой адгезией, высокими защитными свойствами и возможностью формирования композиций с минимальным содержанием растворителей или совсем без них.

По литературным данным [4, 12] высокая протекторная защита достигается путем совместного использования сферического и пластинчатого цинка в рецептуре. За счет различной структуры поверхности цинка достигается большое количество электрических контактов, что проявляется в синергизме их протекторной защиты. К тому же частицы пластинчатой формы обладают в несколько раз большей площадью поверхности по сравнению с частицами сферической формы, что положительно сказывается на барьерных свойствах покрытия. Однако, для таких высоконаполненных цинковых грунтовок обязательны к применению антиседиментационные добавки. В данной разработке эту функцию выполняет бентонит.

Особое требование предъявляется к процессу сварки таких покрытий. Сварной шов после сварки в среде защитного газа должен быть непористым внутри, так как пористость сварного шва впоследствии уменьшает конструкционную прочность изделий (рисунок 1).

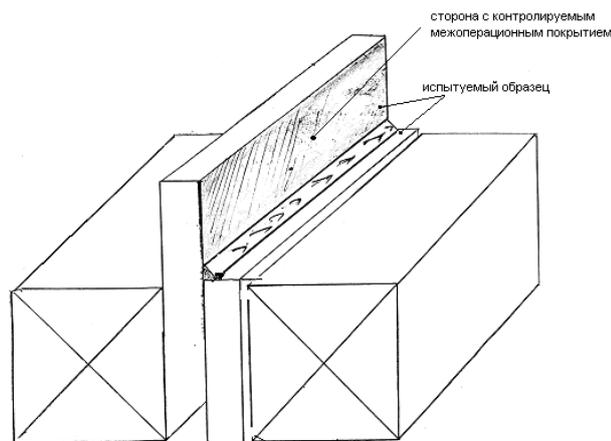


Рис. 1. Стандартный образец на порообразование с контрольным сварным швом

Разработка межоперационной грунтовки проводилась методом эквивалентных масс монопигментных базовых эмалей. Авторство данного метода принадлежит японскому ученому прошлого века Сато Яуси. Также в соответствии с поставленной задачей была осуществлена разработка грунтовки двух цветов: серой и красно-коричневой. В качестве пленкообразователей были выбраны высокомолекулярная и среднемолекулярная эпоксидные смолы различных производителей. В настоящее время межоперационная грунтовка находится на стадии исследования ее свойств. По предварительным данным адгезия таких покрытий методом решетчатых надрезов составляет 0 баллов, материал способен к нанесению и дает 15-30 мкм сухого покрытия без дефектов.

Список литературы

1. Яковлев А. Д., Яковлев С. А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. – СПб.: Химиздат. – 2016. – 272 с.
2. Оттова П.О., Павлов А.В., Зеленская А.Д., Федякова Н.В. Антистатическое промышленное лакокрасочное покрытие // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — Т. XXXIII, № 6 (216). — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2019. — С. 76–78.
3. Павлов А. В., Меркулова Ю. И., Железняк В. Г., Зеленская А.Д. Металлические порошки для лакокрасочных покрытий (обзор литературы) // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2018. — № 9. — С. 26–30.
4. Дринберг С.А., Дринберг А.С., L. Kruba, Dr. P. Stucker Новые протекторные грунтовки с пониженным содержанием цинка на основе уретанового преполимера и модифицированного полистирола // Лакокрасочная промышленность. – 2011. – № 10. – С. 21-26.
5. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф., Лукашина К.В. Цинкополимерные покрытия, получаемые одновременным электроосаждением на катоде аминсодержащего полиэлектролита и электролитическим восстановлением цинка // Химическая промышленность сегодня. – 2015. – №2. – С. 18-23.
6. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф., Милютин Ю.В., Меркулова А.С., Пожарицкая А.В., Королев Ю.М. Структура и свойства цинкополимерных лакокрасочных покрытий, получаемых одновременным электроосаждением на катоде аминсодержащего полиэлектролита и цинка // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. – № 1-2. – С. 68-71.
7. Павлов А. В., Квасников М. Ю., Баранов Н. О., Зеленская А.Д., Баталов Р.С. Лакокрасочный материал для катодного электроосаждения на основе полиэлектролитного пленкообразователя и ацетата цинка // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2017. — № 1-2. — С. 48–50.
8. ГОСТ 28246 Материалы лакокрасочные. Термины и определения (2017).
9. ISO 12944-5 «Защита от коррозии стальных конструкций системами защитных покрытий» (2007).
10. Российский рынок судовых ЛКМ: локализация обгоняет импортозамещение? // «www.Korabel.ru». – 2019. – № 4. URL: https://www.korabel.ru/news/comments/rossiyskiy_rynok_sudovyh_lkm_lokalizaciya_obgonyayet_importozameschenie_2.html (дата обращения: 12.05.2020)
11. Дринберг А.С., Калинин Т.В., Уденко И.А. Технология судовых покрытий. – М.: ООО Издательство «ЛКМ-пресс». – 2016. – 672 с.
12. Дринберг А.С., Ицко Э.Ф., Калинин Т.В. Антикоррозионные грунтовки. – СПб.: ООО «НИПРОИНС и П с ОП», 2006. – С. 79.

УДК 678.5

Ижа Д.Г., Полуниин С.В., Клабукова Л.Ф., Горошков М.В., Краснов А.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

Ижа Дарья Георгиевна, студент магистратуры 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: dar387@yandex.ru;

Полуниин Степан Владимирович, аспирант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Клабукова Людмила Федоровна, к.х.н., доцент, секретарь кафедры технологии переработки пластмасс. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Горошков Михаил Владимирович, младший научный сотрудник лаборатории полиариленов;

Краснов Александр Петрович, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории полиариленов. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук; Россия, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28.

В работе исследованы трибологические свойства полифениленсульфида, наполненного нитридом бора и смесями наполнителей нитрид бора-графит, нитрид бора-дисульфид молибдена с целью улучшения антифрикционного поведения систем на основе этого полимера. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показан эффект самосмазывания ненаполненного полифениленсульфида.

Ключевые слова: полифениленсульфид, нитрид бора, графит, дисульфид молибдена, композиты, коэффициент трения, износ.

STUDY OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF FILLED POLYPHENYLENESULFIDE

Izha D.G., Polunin S.V., Klabukova L.F., Goroshkov M.V., Krasnov A.P.

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

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

In this paper the tribological properties of polyphenylene sulfide filled with boron nitride and mixtures of fillers boron nitride-graphite, boron nitride-molybdenum disulfide were studied in order to improve the antifriction behavior of systems based on this polymer. The self-lubrication phenomena of unfilled polyphenylenesulfide was shown by X-Ray photoelectron spectroscopy.

Keywords: polyphenylenesulfide, boron nitride, graphite, molybdenum disulfide, composites, friction coefficient, wear.

Введение

В современных промышленных узлах трения применяются композиционные материалы на основе термостойких термопластичных матриц, в частности, на основе частично-кристаллического полифениленсульфида (ПФС) [1,2]. Использование этого полимера в качестве связующего наполненных антифрикционных материалов обусловлено его высокими физико-механическими характеристиками, термостойкостью, химической и гидролитической стойкостью [3], и высокой адгезией в состоянии расплава [4].

Для улучшения трибологических свойств полимерных материалов используют твердые смазки различных типов, например, графит, дисульфид молибдена (MoS_2) и гексагональный нитрид бора (h-BN) [5]. Применение твердых смазок способствует не только снижению коэффициента трения, но и улучшению теплопроводности полимерных композитов, что также способствует улучшению трения [6,7].

Целью данной работы является изучение трибологических свойств полифениленсульфида, наполненного нитридом бора (5, 10, 20, 40 % масс.), и смесями наполнителей в количестве 10 % масс.: нитрид бора-графит (1:1, 1:2), нитрид бора- MoS_2 (1:1).

Экспериментальная часть

Наполненные полимерные композиции были получены смешением порошков полифениленсульфида (Fortron 0205B4 20 μm) с гексагональным нитридом бора ($h = 6 \pm 0,1$ мкм), графита ($h = 4 \pm 0,1$ мкм) или MoS_2 ($h = 5-10$ мкм) в вибрмельнице с воздействием в течение 5 мин и последующим высокотемпературным прессованием образцов в форме диска $d = 6$ мм, $h = 1$ мм при $T = 320$ °C и $P = 0,5$ МПа.

Трибологические испытания проводили на торцевой машине трения типа И-47К54. Условия трения: скорость 0,5 м/с, давление 10 МПа. Для понижения фрикционного нагрева трение осуществляли контр-телом с тремя стальными шариками ($d = 5$ мм, сталь 3х13).

Фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического излучения Al K_{α} . Размер анализируемой области составлял около 300x700 мкм². Для устранения эффекта зарядки образцов съемка спектров проводилась с использованием нейтрализатора. Калибровку спектров осуществляли по состоянию C-C/C-H, выделенному в спектрах C 1s, которому была приписана энергия 285.0 эВ. Расчёт концентраций элементов проводился с учетом функции

пропускания спектрометра и коэффициентов элементной чувствительности, входящих в программное обеспечение спектрометра.

Обсуждение результатов

Представляло интерес исследование ненаполненного полифениленсульфида, обладающего, как мы предполагали, слабовыраженным эффектом самосмазывания. Для доказательства этого методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было проведено исследование поверхности стального контртела после трения ($P = 0,1$ МПа, $v = 0,5$ м/с) с ПФС в течение 30 мин.

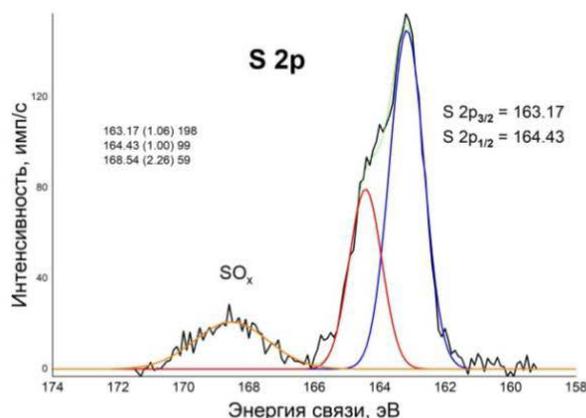
Основными спектрально установленными химическими группами являются окиси железа,

которые всегда присутствуют на поверхности стали, защищая чистое железо тонким слоем. Также на поверхности, помимо углерода и серы, обнаружены сульфат железа ($FeSO_4$) и чистое железо.

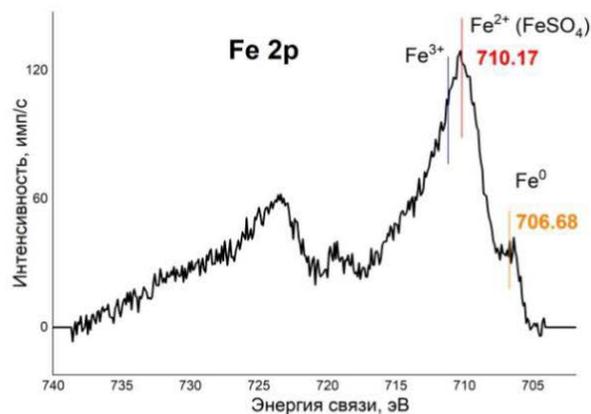
Из всего количества обнаруженной серы (около 7%) (таблица 1) в окисленном состоянии оказывается ~20 %. Этот процесс характеризуют спектр серы, где выделена полоса 168.54, и спектр железа с полосой двухвалентного железа (710.01).

Таблица 1. Количественный анализ поверхности стального контр-тела

Элемент	Fe 2p	O 1s	C 1s	S 2p
ат. %	5,71	21,11	65,86	7,31



А



Б

Рис. 1. Спектры S 2p (А) и Fe 2p (Б) поверхности стального контр-тела

Результаты РФЭС объясняются тем, что ПФС проявляет эффект самосмазывания, т.е. происходит перенос полимера на контрповерхность, взаимодействие с контрповерхностью и последующим процессом трения по образовавшейся поверхности полимера.

Самосмазываемость ПФС объясняется невысокой температурой стеклования и относительно легкой деструкцией связи фенил-сера и переносом частично деструктированного полимера на металлическую контрповерхность, где происходит формирование тончайшей пленки (50-100 Å).

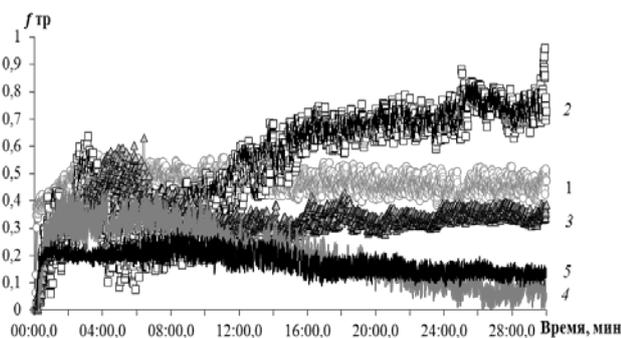


Рис. 2. Фрикционные зависимости ПФС с различным содержанием h-BN:

1 – 0 %, 2 – 5 %, 3 – 10 %, 4 – 20 %, 5 – 40 %

Наполненные материалы на основе ПФС и h-BN характеризуются повышенным износом (таблица 2) в сравнении с ненаполненным ПФС, однако увеличение степени наполнения приводит к снижению коэффициента трения и его амплитуды колебания. Вероятно, благодаря эффекту самосмазывания ПФС, при трении происходит частичный перенос наполнителя, что приводит к трибодеструкции и большему износу.

Таблица 2. Износ композитов ПФС с h-BN

Образец	Износ, мг
ПФС ненаполненный	0,2
ПФС + h-BN (5%)	1,3
ПФС + h-BN (10%)	1,5
ПФС + h-BN (20%)	2,0
ПФС + h-BN (40%)	1,0

С целью увеличения самосмазываемости системы были исследованы композиты ПФС, содержащие в своем составе, помимо нитрида бора, графит. Предполагалось, что введение графита позволит создать в процессе трения более пластичную пленку переноса, в которой нитрид бора будет иметь менее выраженный абразивный эффект.

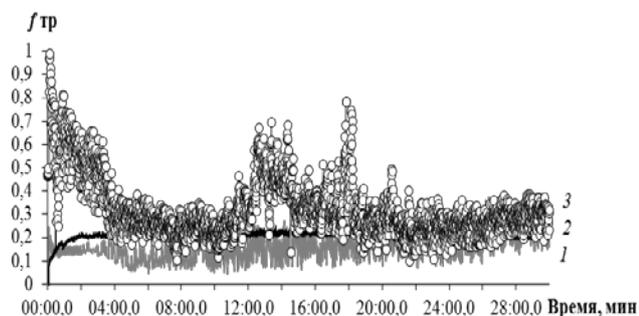


Рис. 3. Фрикционные зависимости ПФС со смесями наполнителей в количестве 10 % масс.:

1 – MoS_2 : h-BN = 1:1, 2 – графит : h-BN = 1:1, 3 – графит : h-BN = 2:1

Таблица 3. Износ композитов ПФС со смесями наполнителей в количестве 10 % масс.

Образец	Износ, мг
MoS_2 : h-BN = 1:1	2,8
графит : h-BN = 1:1	0,9
графит : h-BN = 2:1	1,9

Добавление дисульфида молибдена в композицию ПФС+h-BN способствует снижению коэффициента трения до $f_{\text{тр}} \sim 0,15$, износ 2,8 мг (рис. 3, таблица 3). Замена MoS_2 на такое же количество графита по массе позволяет достичь стабильного коэффициента трения $f_{\text{тр}} = 0,2$ с низкой амплитудой колебания, износ 0,9 мг. Введение большего количества графита приводит к высокому и нестабильному коэффициенту трения, что, вероятно, связано с расслоением композита и его трибодеструкцией в процессе трения.

Заключение

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показана способность полифениленсульфида к самосмазыванию даже при легких условиях трения, что способствует понижению коэффициента трения этого полимера.

Наполнение ПФС нитридом бора свыше 10 % масс. позволяет получить материал с низким коэффициентом трения, однако износостойкость композитов с увеличением содержания наполнителя снижается.

Введение в ПФС смесей твердых смазок, содержащих нитрид бора, способствует существенному понижению коэффициента трения и амплитуды его колебаний.

Список литературы

- Zuo P., Tcharkhtchi A., Shirinbayan M., Fitoussi J., Bakir F. Overall Investigation of Poly (Phenylene Sulfide) from Synthesis and Process to Applications: A Review // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2019. – P. 1-27.
- Bahadur S., Schwartz C. Mechanical and tribological behavior of polymers filled with inorganic particulate fillers // *Polymer Tribology*. – 2009. – P. 416-448.
- Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
- Hill H.W., Brady D.G. Characterization of Polyphenylene Sulfide Coatings // *Journal of Coating Technology*. – 1977. – Vol. 49. – № 627. – P. 33-37.
- Clauss F.J. Solid lubricants and self-lubricating solids // *Academic Press Inc.* – 1972. – 268 p.
- Gu J., Guo Y., Yang X., Liang C., Geng W., Tang L., Li N., Zhang Q. Synergistic improvement of thermal conductivities of polyphenylene sulfide composites filled with boron nitride hybrid fillers // *Composites: Part A*. – 2017. – №95. – P. 267-273.
- Gu J., Du J., Dang J., Geng W., Hu S., Zhang, Q. Thermal conductivities, mechanical and thermal properties of graphite nanoplatelets/polyphenylene sulfide composites // *RSC Advances*. – 2014. – №4 (42) – P. 22101-22105.

УДК 541.64:547.16

Коленченко А.А., Биличенко Ю.В., Рыбьян А.А.

СИНТЕЗ ХЛОРЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Коленченко Александр Андреевич, аспирант кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: alexk1595@gmail.com;**Биличенко Юлия Викторовна**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс;**Рыбьян Артем Алексеевич**, студент 2 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Исследована реакция частичного аммонолиза пентахлорида фосфора хлоридом аммония в присутствии различных количеств порошкообразного металлического цинка при различной продолжительности процесса. Методом ^{31}P спектроскопии ядерного магнитного резонанса установлено, что продукт, синтезированный в присутствии 12 мольных % Zn, состоит, в основном, из гексахлорциклотрифосфазена, октахлорциклотетрафосфазена и додекахлорциклогексафосфазена, причем количество последних двух возрастает при увеличении времени синтеза.

Ключевые слова: хлорфосфазены, гексахлорциклотрифосфазен, октахлорциклотетрафосфазен, производные циклофосфазенов, катализ.

SYNTHESIS OF CHLOROCYCLOPHOSPHASENES IN THE PRESENCE OF VARIOUS CATALYSTS

Kolenchenko A.A., Bilichenko Yu.V., Rybyan A.A.

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

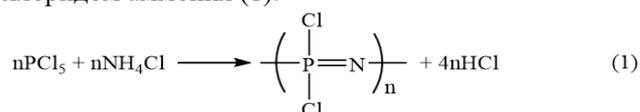
The reaction of partial ammonolysis of phosphorus pentachloride with ammonium chloride in the presence of various amounts of powdered metallic zinc was investigated for various durations of the process. ^{31}P spectroscopy of nuclear magnetic resonance found that the product synthesized in the presence of 12 molar % Zn, consists mainly of hexachlorocyclotriphosphazene, octachlorocyclotetraphosphazene and dodecachlorocyclohexaphosphazene, and the amount of the last two increases with increasing synthesis time.

Keywords: chlorophosphazenes, hexachlorocyclotriphosphazene, octachlorocyclotetraphosphazene, derivatives of cyclophosphazenes, catalysis.

Сегодня различные функциональные производные циклофосфазенов находят широкое применение во многих областях науки и техники, и спрос на них растет. Олигомерные фосфазеновые производные, сочетая органико-неорганическую природу, обладают уникальным комплексом свойств. При этом, благодаря возможности широкого варьирования органических функциональных групп в их структуре, можно регулировать свойства синтезируемых производных в зависимости от конкретных требований и получать различные материалы как общего, так и специального назначения. В частности, на основе гексахлорциклотрифосфазена успешно синтезированы производные гидрохинона [1] и резорцина [2]. В дальнейшем, на основе данных производных получены метакриловые циклофосфазены [3], являющиеся перспективным материалом для разработки новых стоматологических композиций с улучшенными свойствами, а также различные эпоксифосфазены [4], используя которые можно получить как самостоятельные эпоксидные связующие, так и высокоэффективные модификаторы промышленных

марок эпоксидных смол, значительно увеличивающие их термо- и огнестойкость и улучшающие механические свойства.

Однако, выход на производственные масштабы получения органофосфазенов затруднен в связи с ограниченностью сырьевой базы, а именно недостаточной развитостью промышленного производства хлорциклофосфазенов. На промышленном уровне данные соединения обычно синтезируют по схеме, предложенной Шенком и Рёмером в 1924 году [5] и заключающейся в частичном аммонолизе пентахлорида фосфора хлоридом аммония (1):



Ключевой проблемой данной реакции является образование в процессе ее протекания смеси различных циклических и линейных хлорфосфазенов, что создает дополнительные трудности, связанные с их разделением, требующим многократной дробной перекристаллизации или вакуумной возгонки. Возможным решением данной проблемы может быть использование получаемой смеси олигомеров без

разделения на индивидуальные гомологи. Однако, в этом случае, актуальной задачей становится подбор условий синтеза, направленный на получение смеси хлорциклофосфазенов с заданными размерами и соотношением циклов, и минимальным количеством линейного продукта [6].

Одним из наиболее перспективных является метод синтеза, где в качестве катализатора реакции аммонолиза используют хлорид цинка, а саму реакцию проводят в среде хлорбензола при его температуре кипения. При этом выход циклических продуктов достигает 95% за 1,5 часа [7]. Анализ полученной смеси с помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии показал присутствие преимущественно три-, тетра-, пента-, и гексамерного циклов, а также небольшого количества высших циклов, в которых количество звеньев $(-\text{P}=\text{N}-)_n$, $n \geq 7$.

Однако, описанный метод обладает существенным недостатком, связанным с используемым катализатором. Хлорид цинка обладает очень высокой гигроскопичностью. Вследствие этого он требует тщательной очистки и особых условий хранения, что затруднительно при условии перевода данной реакции на промышленный масштаб. Также наличие трудноконтролируемого количества воды в катализаторе влияет на протекание реакции аммонолиза, в частности, на состав получаемой смеси фосфазеновых гомологов и на их суммарный выход.

Подходящей альтернативой представляется использование в качестве катализатора металлического цинка. В этом случае образующийся в ходе реакции аммонолиза хлороводород взаимодействует с исходным катализатором и дает образование катализирующей реакцию хлорида цинка непосредственно в реакционной системе. В связи с тем, что образование хлорида цинка должно занять некоторое время, ожидается увеличение продолжительности реакции по сравнению с реакцией в присутствии хлорида цинка.

Экспериментальная часть

Синтез смеси циклических хлорфосфазеновых олигомеров. В установку для проведения синтеза загружали 10 г (0,0480 моль) пентахлорида фосфора,

3,079 г (0,0576 моль) хлорида аммония и 0,312 г (0,00480 моль) цинка и заливали смесь сухих продуктов 50 мл хлорбензола. Реакционная установка включает в себя: круглодонную колбу объемом 100 мл, магнитное перемешивающее устройство с термодатчиком, обратный холодильник и систему для удаления образующихся в ходе реакции паров хлороводорода, представляющую собой склянку Дрекселя, заполненную разбавленным водным раствором гидроксида натрия.

Реакцию проводили в течение 1-3 часов при интенсивном перемешивании и температуре кипения хлорбензола ($T_{\text{кип}} = 131\text{ }^\circ\text{C}$). По окончании синтеза в реакционную смесь добавляли 20 г (0,145 моль) карбоната калия и продолжали перемешивание в течение 10-15 минут. Полученный раствор отделяли от осадка фильтрованием, растворитель отгоняли под вакуумом при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$ и сушили полученный конечный продукт при этой же температуре в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Суммарный выход хлорфосфазеновых олигомеров составил 82%.

Методы анализа. Полученные вещества идентифицировали с помощью ^{31}P спектроскопии ЯМР. ^{31}P ЯМР-спектры снимали на настольном ЯМР-спектрометре «NMReady-60PRO», рабочая частота которого составляет 60 МГц.

Обсуждение результатов

При использовании в качестве катализатора металлического цинка для полного протекания реакции между PCl_5 и NH_4Cl за 2-3 часа требуется большее его количество (не менее 10 мол. %), чем при синтезе в присутствии ZnCl_2 (2,5 мол. %). При этом оптимальным соотношением пентахлорида фосфора и хлорида аммония, обеспечивающим образование значительных количеств циклических хлорфосфазеновых гомологов, является 1:1,2 соответственно [6]. Варьирование количества цинкового катализатора показало, что 12 мол. % Zn являются оптимальными, как с точки зрения суммарного выхода хлорфосфазенов (таблица 1), так и чистоты получаемой смеси (рис. 1):

Таблица 1. Выход хлорциклофосфазенов в зависимости от количества катализатора – Zn

Номер опыта	Количество Zn , мол. %	Состав смеси хлорциклофосфазенов, мол.%*				Суммарный выход хлорциклофосфазенов, масс. %
		Тример	Тетрамер	Гексамер	Прочие гомологи	
1	5	74	5	7	14	70
2	10	68	6	9	17	76
3	12	86	9	5	–	82
4	13	85	5	4	6	80
5	15	85	6	4	5	78

Мольное соотношение $\text{PCl}_5:\text{NH}_4\text{Cl} = 1:1,2$, время реакции – 3 часа

* Рассчитано по интегральным соотношениям на ^{31}P ЯМР-спектрах

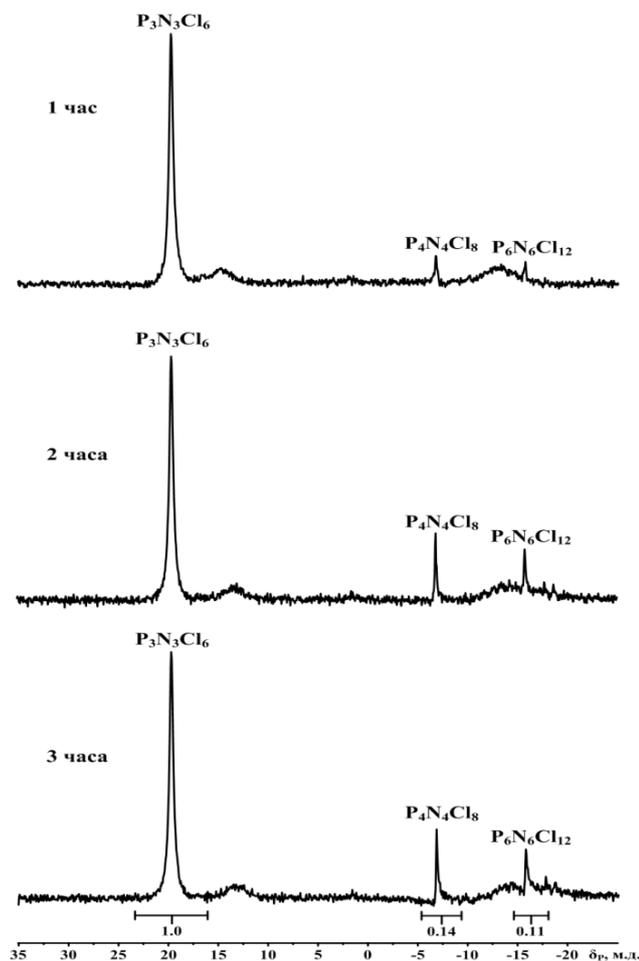


Рис. 1. ^{31}P ЯМР-спектр продуктов реакции PCl_5 и NH_4Cl в присутствии 12 мол. % Zn ($\text{PCl}_5:\text{NH}_4\text{Cl} = 1:1,2$)

Анализ ^{31}P ЯМР-спектра продуктов реакции частичного аммонолиза позволяет заключить, что уже за 1 час проведения реакции в реакционной смеси наблюдаются сигналы, в основном, трех циклических гомологов: тримера ($\delta_p = 19,8$ м.д.), тетрамера ($\delta_p = -6,8$ м.д.) и гексамера ($\delta_p = -15,8$ м.д.). Дальнейшее увеличение продолжительности процесса до 3 часов приводит к возрастанию относительного содержания тетрамера и гексамера в получаемом продукте. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов ЯМР-спектра показывает, что полученная смесь содержит 86% тримера, 9% тетрамера и 5% гексамера (таблица 1, опыт 3). Незначительные шумы в областях $\delta_p = 15 \div 10$ м.д. и $\delta_p = -10 \div -20$ м.д. свидетельствуют, вероятно, о присутствии небольшого количества линейных хлорфосфазеновых олигомеров.

Таким образом можно сделать вывод, что при использовании металлического цинка в качестве катализатора реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора хлоридом аммония в высококипящем растворителе образуется смесь хлорциклофосфазенов, содержащая, в основном, три циклических гомолога. Она может быть пригодна как для непосредственного использования в качестве сырья при получении различных функциональных производных, так и для относительно нетрудоемкого разделения на индивидуальные соединения. Последующие исследования могут быть направлены на дальнейшую оптимизацию условий реакции, а также ее масштабирование с целью перехода на промышленный уровень производства хлорциклофосфазенов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Проект номер Г-2020-025.

Список литературы

- Сураева О.В. и др. Олигомерные гидроксарилоксифосфазены на основе гидрохинона // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31. — №. 11 (192). — С. 117-119.
- Биличенко Ю.В. и др. Олигомерные гидроксарилоксифосфазены на основе резорцина // Высокмолекулярные соединения. Серия Б. — 2019. — Т. 61. — №. 3. — С. 211-215.
- Лобова Ю.В. и др. Метакриловые производные гидроксарилоксифосфазенов на основе резорцина // Успехи в химии и химической технологии. — 2019. — Т. 33. — №. 6 (216). — С. 56-58.
- Киреев В.В. и др. Синтез олигомерных эпоксифосфазенов // Олигомеры-2017. — 2017. — С. 8-9.
- Schenck R., Römer G. Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.) // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). — 1924. — V. 57. — № 8. — P. 1343-1355.
- Бригаднов К.А. Синтез и свойства фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров: дис. ... канд. хим. наук. — М., 2017. — С. 65-71.
- Сиротин И.С. и др. Синтез олигомерных хлорфосфазенов в присутствии ZnCl_2 // Высокмолекулярные соединения. Серия Б. — 2013. — Т. 55. — №. 2. — С. 218-224.

УДК 544.777

Мичуров Д.А., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИОТРОПНОГО ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СФОРМИРОВАННЫХ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С ХАОТРОПНЫМИ ДОБАВКАМИ

Мичуров Дмитрий Алексеевич, дипломант РХТУ, младший научный сотрудник лаборатории криохимии (био)полимеров, e-mail: dmitriial7.8@gmail.com;

Колосова Ольга Юрьевна, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории криохимии (био)полимеров;

Лозинский Владимир Иосифович, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией криохимии (био)полимеров.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук;

Россия, 119334, Москва, ул. Вавилова, д.28.

Криогели поливинилового спирта (ПВС) представляют существенный научный и прикладной интерес. Они находят широкое применение в биотехнологии, медицине, пищевой промышленности. В данной работе криогели ПВС были получены из растворов полимера в диметилсульфоксиде в присутствии низкомолекулярных хаотропных добавок различных концентраций и при разных температурах криогенной обработки. Были оценены физико-химические и термические характеристики полученных образцов криогелей.

Ключевые слова: криогели ПВС, криотропное гелеобразование, диметилсульфоксид, мочевины, гуанидин гидрохлорид.

INFLUENCE OF THE CRYOTROPIC GEL-FORMATION TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF POLY (VINYL) ALCOHOL CRYOGELS FORMED IN DIMETHYLSULFOXIDE MEDIUM IN THE PRESENCE CHAOTROPIC AGENTS

Michurov D.A., Kolosova O.Yu., Lozinsky V.I.

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

Cryogels of poly (vinyl) alcohol (PVA) are of significant theoretical and practical interest. They are widely used in such fields as biotechnology, medicine, food industry. In present work PVA cryogels were prepared in dimethylsulfoxide medium in the presence of low molecular weight chaotropic additives of various concentrations and at different freezing temperatures. Physico-mechanical and thermal properties of the resultant cryogels have been evaluated.

Keywords: cryogels PVA, cryotropic gelation, DMSO, urea, guanidine hydrochloride.

Первые упоминания о гидрогелях относятся к середине прошлого столетия и к настоящему времени спектр их применения очень широк. Одним из распространенных синтетических гелеобразующих полимеров является поливиниловый спирт (ПВС). Гидрогели ПВС, как правило, биосовместимы, нетоксичны, неканцерогенны и эластичны, что делает их подходящими системами для применения в качестве биоматериалов. Специальные гидрогели ПВС способны моделировать естественные ткани, не отторгаются организмом и поэтому применяются в качестве перевязочных средств, систем для доставки лекарственных средств, компонентов для создания искусственного сердца [1].

Известно несколько способов получения гидрогелей ПВС. Первый – получение химически сшитых гидрогелей, которые образуются в результате химической реакции с использованием сшивающих агентов, или радиоактивного облучения. Второй – так называемый физический метод, в результате которого образуются физические гидрогели. Образование трехмерной сетки геля в данном случае происходит за счет водородных связей [2].

В последние десятилетия существенно возросла потребность именно в физических гелях, поскольку в

процессе их формирования не участвуют токсичные сшивающие агенты. Одним из методов получения физических гелей ПВС является метод «замораживания-оттаивания», в результате которого образуются так называемые криогели данного полимера [3]. Преимущество данного метода заключается еще и в том, что, варьируя исходную концентрацию ПВС, условия криогенной обработки, количество циклов «замораживания-оттаивания», можно получить криогели с заданными характеристиками [3].

Достаточно широко изучено образование криогелей ПВС, исходя из водных растворов этого полимера, тем не менее, известно, что формирование криогелей ПВС возможно и в органических средах, в частности, в среде диметилсульфоксида (ДМСО). Ранее нами были исследованы такие криогели ПВС, оценены их физико-механические и теплофизические свойства, а также изучена зависимость жесткости и теплостойкости материала от присутствия низкомолекулярных хаотропных добавок в исходном растворе полимера [4]. Целью данной работы было выяснение характера влияния температуры криогенной обработки на физико-механические свойства и теплостойкость образующихся криогелей поливинилового спирта, сформированных как с добавками

низкомолекулярных хаотропных агентов – мочевины и гуанидин гидрохлорида, так и без них. Для формирования образцов температуру замораживания варьировали с шагом в 10°C, то есть -11,6°C, -21,6°C и -31,6°C. Остальные параметры режима криогенной обработки: время выдерживания образцов в замороженном состоянии – 12 часов, скорость оттаивания – 0.03°C/мин; концентрация мочевины была от 0 до 4 моль/л, концентрация гуанидин гидрохлорида – от 0 до 2 моль/л; характеристики исходного полимера и концентрация полимера в ДМСО (10 г/дл) оставались неизменными.

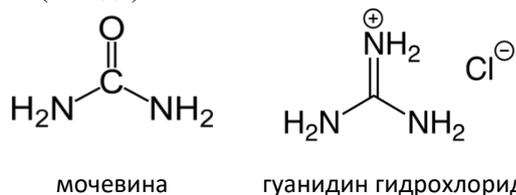


Рис. 1. Формулы мочевины и гуанидин гидрохлорида

Таблица 1. Модуль Юнга и температура плавления криогелей ПВС с мочевиной

Концентрация мочевины, моль/л	0	1	1,5	2	3	4
Температура замораживания -11,6 °C						
Модуль Юнга, кПа	2,4±0,4	3,7±0,5	10,1±0,4	15,4±0,8	30,3±2	70±2
Температура плавления, °C	40,5±0,5	49,5±0,2	51±0,1	53,5±0,2	61,2±0,2	66,7±0,1
Температура замораживания -21,6 °C						
Модуль Юнга, кПа	3,3±0,3	5,8±0,5	10,5±0,6	15,5±1	40±2	87±3
Температура плавления, °C	42,5±0,5	50±0,7	51±0,1	53,5±0,5	57,5±0,2	66,5±0,3
Температура замораживания -31,6 °C						
Модуль Юнга, кПа	1,75±0,5	5,8±0,2	15,5±0,6	17,5±1	37±1	75±3
Температура плавления, °C	35,7±0,2	38,5±0,5	42,2±0,1	42,7±0,2	45±0,4	50,5±0,5

Введение хаотропного агента – мочевины – в состав исходного ДМСО-раствора полимера приводило к росту значений модуля упругости и температуры плавления получающихся в результате криогелей ПВС. Для каждого температурного режима наблюдается аналогичная тенденция: с возрастанием концентрации мочевины в исходном растворе полимера значения модулей Юнга и температуры плавления значительно повышаются. Так, с увеличением концентрации мочевины от 1 моль/л до 4 моль/л значение модуля упругости возросло от 3.7 кПа до 70 кПа (-11.6°C), от 5.8 до 80 кПа (-21.6°C) и от 1.75 до 75 кПа (-31.6°C), а температура плавления криогелей ПВС с добавками мочевины повысилась от 49.5°C до 66.7°C (-11.6°C), от 50°C до 66.5°C (-21.6°C) и от 35.7°C до 50.5°C (-31.6°C). Поскольку значения и модулей Юнга и

Свойства криогелей ПВС, сформированных в среде ДМСО в присутствии мочевины

Показано, что при всех температурах замораживания происходит криотропное гелеобразование, приводящее к формированию криогелей ПВС как без добавок, так и с добавками низкомолекулярных хаотропных веществ – мочевины или гуанидин гидрохлорида. Например, значение модуля Юнга для не содержащего добавок криогеля ПВС, сформированного при -11.6°C, составило 2.4 кПа, для образца, полученного замораживанием при -21.6°C, значение было 3.35 кПа, а замораживанием при -31.6°C – 1.75 кПа (таблица 1), т.е. температурная зависимость жесткости гелевого материала имела характерный для криогелей ПВС экстремальный вид [3].

температуры плавления были близки у эквиконцентрированных по полимеру и низкомолекулярной добавке образцов, полученных при различных температурах замораживания, то, очевидно, что добавки мочевины вносят существенно больший вклад в процесс криотропного гелеобразования, чем режим криогенной обработки.

Свойства криогелей ПВС, сформированных в среде ДМСО в присутствии добавок гуанидин гидрохлорида

В таблице 2 приведены значения модулей упругости и температуры плавления криогелей ПВС, сформированных в присутствии другой хаотропной добавки - гуанидин гидрохлорида. Как было показано ранее в работе [4], добавки гуанидин гидрохлорида в исходный ДМСО-раствор полимера приводят к несколько иным зависимостям физико-

механических свойств криогелей ПВС. Так, при невысокой (0.5 моль/л) концентрации гуанидин гидрохлорида значения модулей Юнга несколько ниже по сравнению с образцами, сформированными без добавок, а, именно, 1.9 кПа (-11.6°C), 2.0 кПа (-21.6°C) и 1.43кПа (-31.6°C), а затем с ростом концентрации добавки, значения модулей упругости постепенно возрастают, и в случае криогелей ПВС, сформированных при -11.6°C, достигают значений модулей образцов без добавок, либо превышает эти

значения в 2-3 раза (для образцов, полученных замораживанием при -21.6°C и -31.6°C). Таким образом, хаотропный в воде гуанидин гидрохлорид [5] ведет себя как типичный космотропный агент при формировании криогелей ПВС в среде ДМСО. При этом наиболее жесткие и теплостойкие криогели ПВС с добавками гуанидин гидрохлорида образуются при температурах криогенной обработки -21.6°C и -31.6°C.

Таблица 2. Модуль Юнга и температура плавления криогелей ПВС с гуанидин гидрохлоридом

Концентрация гуанидин гидрохлорида, моль/л	0	0.5	1	1.5	2
Температура замораживания -11,6 °C					
Модуль Юнга, кПа	2,4±0,4	1,9±0,5	2,2±0,2	2,3±0,3	2,4±0,4
Температура плавления, °C	40,5±0,5	46,5±0,5	47,5±0,1	48,5±0,2	49,5±0,2
Температура замораживания -21,6 °C					
Модуль Юнга, кПа	3,35±0,3	2±0,5	3,61±0,3	3,62±0,5	4,84±0,5
Температура плавления, °C	42,5±0,2	37,5±0,5	38,5±0,5	39,3±0,3	44,5±0,5
Температура замораживания -31,6 °C					
Модуль Юнга, кПа	1,75±0,5	1,43±0,3	2,51±0,4	3,29±0,2	5,09±0,6
Температура плавления, °C	35.7±0,2	40±0,5	44,5±0,2	45,5±0,1	47±0,3

Таким образом, в данном исследовании показано, что такие хаотропные агенты, как мочевины и гуанидин гидрохлорид, оказывают разное влияние на процессы криотропного гелеобразования ПВС в водных средах, но оба агента в ДМСО-растворах полимера проявляют космотропные свойства. В то же время, в этом случае температурный режим криогенной обработки не оказывает сильного влияния на теплофизические и физико-механические свойства полученных образцов. Криогели ПВС, сформированные в присутствии мочевины из ДМСО-растворов данного полимера обладают повышенной жесткостью и теплостойкостью, что делает их (после замены ДМСО на воду) перспективными материалами для биомедицинского применения.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. E-R. Kenawy, E.A. Kamoun, M. S. M. Eldin, M. A. El-Meligy. Physically crosslinked poly (vinyl alcohol)-hydroxyethyl starch blend hydrogel membranes: Synthesis and characterization for biomedical

applications // Arch. J. Chem. – 2014. – Vol. 7. – P. 372-380.

2. A.D. Agostino, A.L. Gatta, M. Rosa, C. Schiraldi. Semi-interpenetrated hydrogels composed of PVA and hyaluronan or chondroitin sulphate: chemico-physical and biological characterization// Biotech. Biomater. – 2012. – Vol. 2. – P. 1-6.

3. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – №7. – С.641-655.

4. V.I. Lozinsky, O.Yu. Kolosova, D.A. Michurov, A.S. Dubovik, V.G. Vasil'ev, V.Ya. Grinberg. Cryostructuring of Polymeric Systems. 49. Unexpected "Kosmotropic-Like" Impact of Organic Chaotropes on Freeze-Thaw-Induced Gelation of PVA in DMSO // Gels. – 2018. – Vol. 4. – №4. – P. 81 - 101.

5. O.Yu. Kolosova, I.N. Kurochkin, I.I. Kurochkin, V.I. Lozinsky Cryostructuring of polymeric systems. 48. Influence of organic chaotropes and kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly (vinyl alcohol) solutions // Europ. Polym. J. – 2018. – Vol. 102.– P. 169-177.

УДК 678.5

Нгуен Конг Тинь, Чалая Н.М., Осипчик В.С.

РАЗРАБОТКА ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО КОМПОЗИТА, НАПОЛНЕННОГО БАЗАЛЬТОВЫМ ВОЛОКНОМ И СТЕКЛЯННЫМИ МИКРОСФЕРАМИ

Нгуен Конг Тинь, магистрант II курса кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: tinhdk2k48@gmail.com;

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс; Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9.

Чалая Наталья Михайловна, к.т.н., учёный секретарь, старший научный сотрудник, ОАО «МИПП – НПО «Пластик»; Россия, 121059, Москва, Бережковская наб., 20 строение 10.

Исследованы физико-механические и технологические свойства наполненных базальтовыми волокнами (БВ) и стеклянными микросферами (МС) композитов на основе полипропилена (ПП).

Показано, что введение коротких БВ и стеклянных микросфер в ПП при обеспечении хорошей адгезии «волоконно-матрица» путем добавления малеинизированного полипропилена (МАПП) приводит к значительному повышению модуля упругости и предела текучести при растяжении. Ударная вязкость композитов ПП/БВ/МАПП/МС на образцах с надрезом улучшается с увеличением содержания волокон в присутствии МС.

Ключевые слова: полипропилен, базальтовое волокно, стеклянные микросферы, малеинизированный полипропилен, модуль упругости, ударная вязкость.

DEVELOPMENT OF A POLYPROPYLENE COMPOSITE FILLED WITH BASALT FIBER AND GLASS MICROSPHERES

Nguyen Cong Tinh*, Chalaya N.M.**, Osipchik V. S*

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

**JSC "MIPP – NPO "Plastic", Moscow, Russia

The physicomechanical and technological properties of basalt fiber (BF) and glass microspheres (GM) composites based on polypropylene (PP) are studied.

It is shown that the introduction of short BF's and glass microspheres into PPs while ensuring good "fiber-matrix" adhesion by adding maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) leads to a significant increase in the elastic modulus and tensile yield strength. When tested on notched samples, the toughness of PP/BF/MAPP/GM composites improves with increasing fiber content in the presence of GM.

Keywords: polypropylene, basalt fiber, glass microspheres, maleic anhydride-grafted polypropylene, elastic modulus, impact strength.

Основным классом материалов, удовлетворяющих жестким, часто противоречивым друг другу требованиям, таким как обеспечение минимальной массы конструкций, максимальной прочности, жесткости, надежности, долговечности при работе в тяжелых условиях нагружения, при высоких температурах и в агрессивных средах являются композиционные материалы. Возможности полимерных композиционных материалов чрезвычайно широки благодаря многообразию полимеров и наполнителей, неисчерпаемой вариации составов композитов на их основе и методов их модификации.

В последние годы композиты, наполненные натуральными волокнами и минеральными наполнителями, все больше привлекают интерес как научных, так и промышленных кругов благодаря тому, что эти композиты имеют ряд преимуществ по сравнению с чистыми синтетическими волокнами, включая низкое истирание при обработке, меньшее воздействие на окружающую среду, низкую стоимость, хорошие специфические свойства и

приемлемые механические свойства. Желательно также, чтобы наполнители были доступны, имели приемлемую стоимость, не вызывали абразивного износа перерабатывающего оборудования.

Кроме того, тип связующего предъявляет также определенные требования к наполнителю. Так, при наполнении реактопластов наполнители могут оказывать каталитическое действие на процесс отверждения связующего, а при наполнении термопластов желательно, чтобы частицы наполнителя имели шероховатую поверхность для лучшего сцепления с матрицей [1, 2].

Результаты испытаний механических свойств на растяжение исследуемых материалов представлены на рисунках 1 и 2. Показано, что модуль упругости увеличивается с увеличением содержания волокна. Введение 10-20%масс. коротких БВ и 5-10%масс. МС в ПП приводит к повышению модуля упругости и предела текучести при растяжении. По сравнению с исходным ПП, у композитов ПП/БВ/МАПП/МС с 10-20%масс. БВ и 5%масс. МС эти показатели выше примерно в 2 раза.

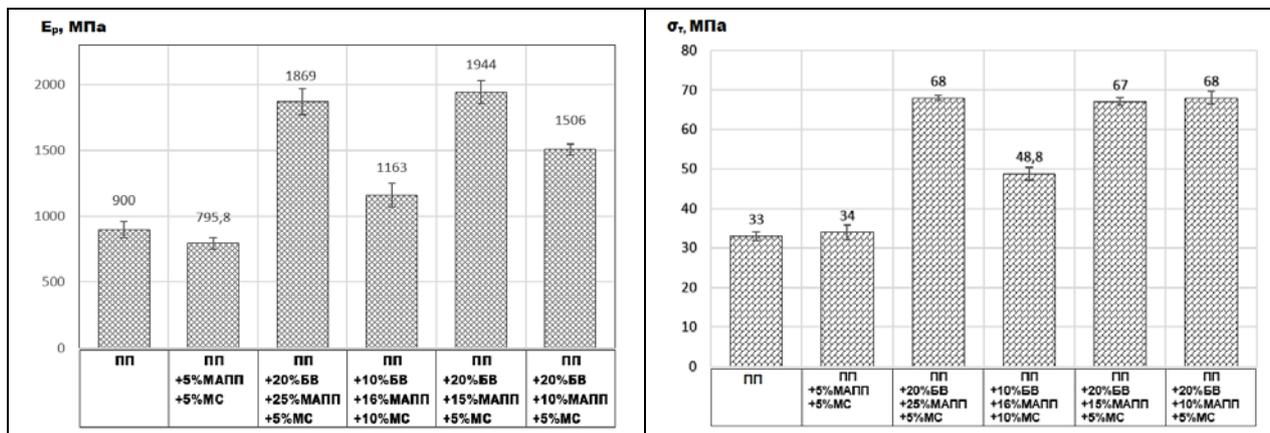


Рис.1. Диаграмма изменения модуля упругости и предела текучести исследуемых композиций ПП/БВ/МАПП/МС в сравнении с исходным ПП и смесью ПП/МАПП/МС (90/5/5)

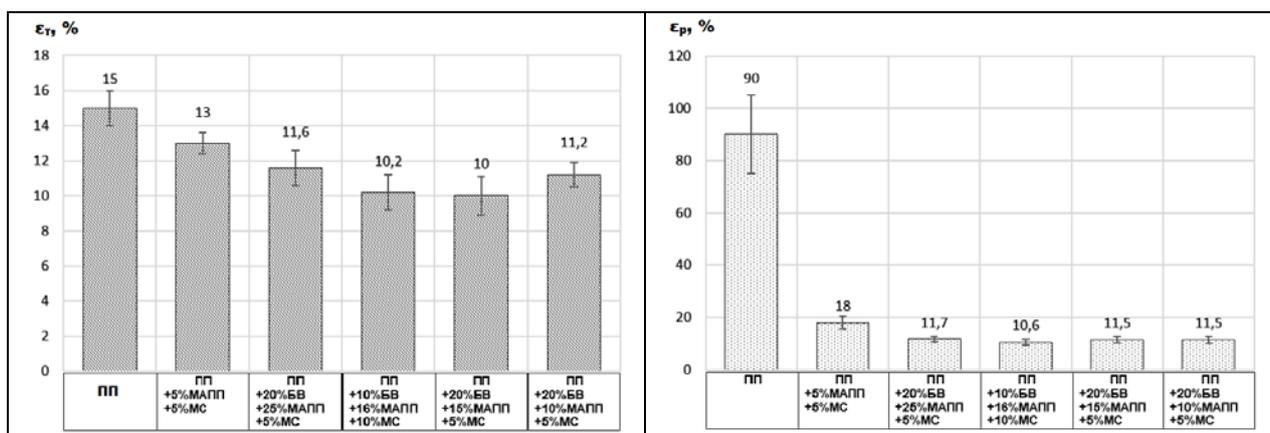


Рис. 2. Диаграмма изменения относительного удлинения при текучести и при разрыве исследуемых композиций ПП/БВ/МАПП/МС в сравнении с исходным ПП и смесью ПП/МАПП/МС (90/5/5)

Однако, добавление волокон привело к снижению величины удлинения при разрыве. Отмечено, что у исследуемых композитов ПП/МАПП/МС (то есть без БВ), величины удлинения при разрыве больше, чем у композитов ПП/БВ/МАПП/МС.

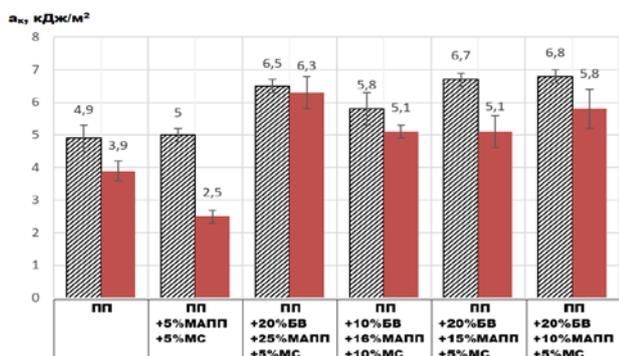


Рис. 3. Диаграмма изменения ударной вязкости исследуемых композиций ПП/БВ/МАПП/МС (образцы с надрезом)

Видно, что у всех исследуемых композитов ПП/БВ/МАПП/МС, ударная вязкость при двух температурах испытания увеличивается при добавлении 10-20%масс. БВ и намного выше по сравнению с исходным ПП. Показано, что этот

показатель у композитов с короткими БВ 10-20%масс. даже больше, чем у композитов без коротких БВ (ПП/МАПП/МС – 90/5/5).

Можно предположить, что при испытании на образцах с надрезом в образцах композитов происходит процесс развития трещины, который может существенно замедлиться в присутствии базальтовых волокон, приводящих к удлинению пути распространения трещины, особенно при хорошей адгезии «волокно-матрица», которая в представленной работе обеспечивается добавлением компатибилизатора МАПП [3].

Однако, ударная вязкость уменьшается при введении МС. Возможно это связано тем, что микросферы действуют как поры внутри объемной матрицы.

Механизмы рассеяния энергии, работающие при ударном нагружении, - это, в основном, разрушение матрицы и волокна, расслоение волокна-матрицы и вытягивание волокна. Если силы адгезии не высоки, чем больше содержание наполнителя, тем ниже поглощенная энергия образца, тем ниже ударная вязкость [3].

На рисунке 4 представлены ДСК-термограммы плавления некоторых разработанных композитов.

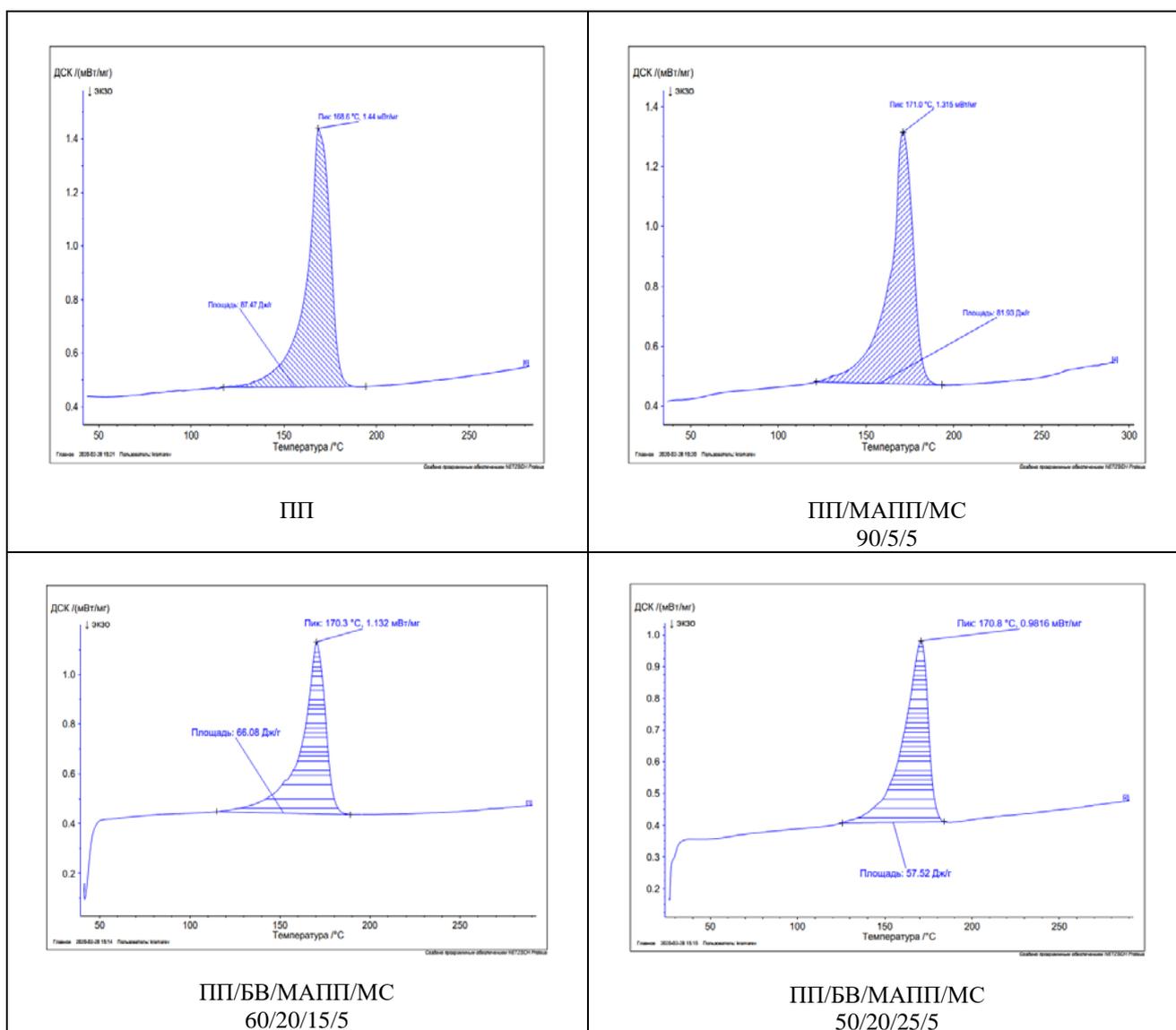


Рис. 4. Термограммы плавления на приборе ДСК

В представленной работе по термограммам плавления на приборе ДСК определяли температуры плавления композитов.

Из результатов измерений можно утверждать, что добавление базальтовых волокон и стеклянных микросфер в ПП и использованием МАПП приводит к уменьшению степени кристалличности и одновременно приводит к повышению температуры плавления полученных композиционных материалов.

Таким образом, введение базальтовых волокон и стеклянных микросфер в полипропиленовую матрицу эффективно улучшает физико-механические характеристики и термическую стабильность полученных композитов. Полученные композиты

имеют хорошую комбинацию свойств для промышленного применения.

Список литературы

1. Almeida Ju´nior JHS, Amico S. CHybridization effect on the mechanical properties of curaua glass fiber composites// Compos Part. –2013. –Vol. 55. –P. 492-497.
2. Karaduman Y, Onal L, Rawal A. Effect of stacking sequence on mechanical properties of hybrid flax/jute fibers reinforced thermoplastic composites// Polym Compos. – 2015. –Vol. 36. –P. 2167-2173.
3. Туан Н. М, Чалая Н. М, Осипчик В. С. Наполненные короткими базальтовыми волокнами композиты на основе смеси полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера// Пластические массы. –2018. –№ 3. – С. 40-45.

УДК 678.5.046

Рудакова Н.А., Костромина Н.В.

МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

Рудакова Наталья Алексеевна, студентка бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс,

e-mail: nkostromina@muctr.ru.

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

Россия, 125190, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В работе изучали влияние постоянного магнитного поля на теплопроводность ненаполненного и наполненного полимера и исследовали эффект повышения теплопроводности. Показано, что мелкодисперсные наполнители позволяют эффективно регулировать теплопроводность клеев на основе эпоксидного олигомера.

Ключевые слова: коэффициент теплопроводности, изотермы адсорбции, эпоксидный олигомер, дисперснонаполненные полимеры, адсорбционное взаимодействие.

INTERPHASIC INTERACTIONS AND THEIR INFLUENCE ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON EPOXYTIC OLIGOMER

Rudakova N.A., Kostromina N.V.

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

We studied the effect of a constant magnetic field on the thermal conductivity of an unfilled and filled polymer and investigated the effect of increasing thermal conductivity. It is shown that finely dispersed fillers can effectively control the thermal conductivity of adhesives based on epoxy oligomer.

Key words: thermal conductivity coefficient, adsorption isotherms, epoxy oligomer, dispersion-filled polymers, adsorption interaction.

Полимерный адгезив имеет более низкую теплопроводность, чем склеиваемые металлические поверхности. При прохождении теплового потока различная теплопроводность адгезива и склеиваемого субстрата поверхностей приводит к повышению температуры всей конструкции в результате температурного скачка на границе раздела. Эффективно регулировать теплопроводность клеев позволяет введение мелкодисперсных наполнителей. В работе исследовали теплофизические свойства и адсорбционное взаимодействие в дисперснонаполненных системах холодного отверждения на основе эпоксидного олигомера ЭД-20.

Теория теплопроводности полимеров утверждает, что теплоперенос идет вдоль цепных макромолекул. Поскольку воздействие магнитным полем на полимер сопровождается упорядочением структурных элементов полимера вдоль силовых линий, то, очевидно, следует ожидать изменение пути прохождения теплового потока и соответственно изменения теплопроводности полимера.

Результаты, полученные в процессе проведенных экспериментов, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость коэффициента теплопроводности полимерных пленок на основе ЭД-20 от напряженности магнитного поля

Составы	Напряженность магнитного поля $H \times 10^{-4}$, А/м				
	0	66,4	11,2	15,0	21,2
Коэффициент теплопроводности полимерной пленки λ , Вт/м \times К					
без наполнителя	0,16	0,18	0,20	0,22	0,25
диоксид кремния (10 м.ч.)	0,14	0,15	0,18	0,19	0,20
алюминиевый порошок (10 м.ч.)	0,19	0,20	0,22	0,23	0,24
нитрид бора (10 м.ч.)	0,20	0,22	0,24	0,24	0,26

Из таблицы 1 видно, что воздействие магнитным полем на неотвержденную полимерную пленку сопровождается повышением ее теплопроводности по сравнению с необработанной пленкой. Увеличение напряженности магнитного поля ведет к росту коэффициента теплопроводности пленки. Этот эффект может быть связан с изменениями пространственной структуры макромолекул полимера под воздействием магнитного поля.

Образование ориентированных структур из макромолекул в направлении силовых линий магнитного поля, по-видимому, и приводит к повышению теплопроводности полимера.

Полимерные пленки на основе модифицированного эпоксидного связующего, содержащего диоксид кремния, показали наименьшую теплопроводность. При наполнении модифицированного эпоксидного связующего нитридом бора и алюминиевым порошком наблюдается значительное повышение теплопроводности систем.

При увеличении содержания алюминиевого порошка и асбеста от 5 м.ч. до 25 м.ч. происходит повышение теплопроводности систем, введение диоксида кремния приводит к снижению теплопроводности. Повышение содержания в композициях нитрида бора более 15 м.ч. практически не влияет на теплопроводность систем, вероятно, из-за повышения вязкости системы, однако, при содержании нитрида бора 25 м.ч. наблюдается резкое повышение теплопроводности.

Особенности изменения наполненных нитридом бора систем могут быть связаны с тем, что чешуйчатые частицы нитрида бора при содержании до 25 м.ч. хаотично распределены в полимерной матрице. При повышенном содержании частицы нитрида бора образуют вытянутые агрегаты, в слоях которых диффузионные процессы протекают с высокой скоростью.

Адсорбция полимерных систем на границе раздела фаз с твердым телом играет важную роль в усиливающем действии наполнителей, модификаторов, адгезии, склеивании и т.п. Адсорбционное взаимодействие является одним из важнейших факторов, определяющих свойства наполненных и армированных полимеров, свойства клеевых прослоек, адгезию полимеров и др. [1-3]. Совершенно очевидно, что многие особенности структуры адсорбционных слоев, получаемых при адсорбции полимеров на твердой поверхности из жидкой фазы, должны сохраняться и в таких системах, в которых адсорбционное взаимодействие полимера с твердой поверхностью реализуется в отсутствие растворителя, т.е. во всех практически важных системах [4-6].

Взаимодействие полимерных молекул с твердыми телами приводит к существенному изменению всего комплекса их свойств. Это связано с тем, что адсорбционное взаимодействие на границе раздела уменьшает молекулярную подвижность цепей и в ходе формирования полимерного материала, и при его эксплуатации, а это приводит к изменению структуры граничного слоя, изменению температур, при которых в граничных слоях происходят термодинамические и структурные переходы, и к ряду сопутствующих явлений [7, 8].

В зависимости от используемых наполнителей величина адсорбции ЭД-20 будет различной. На рисунке 1 представлена равновесная Гиббсовская

адсорбция, определенная весовым методом, на используемых в работе наполнителях.

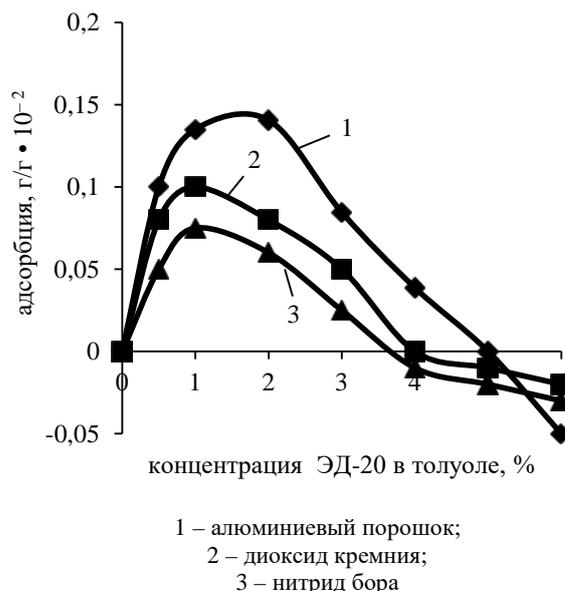
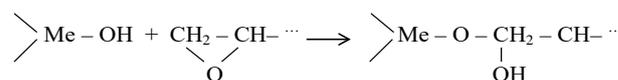
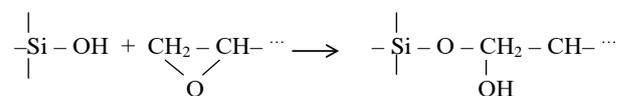


Рис. 1. Изотермы адсорбции ЭД-20 из толуола при T=20 °C на минеральных наполнителях различной природы

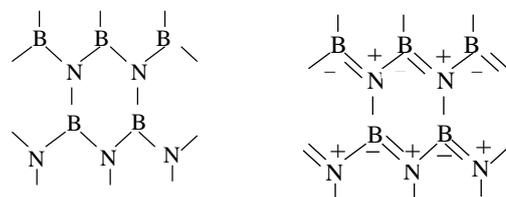
Адсорбционное взаимодействие ЭД-20 с поверхностью нитрида бора слабее, чем с алюминиевым порошком и оксидом кремния. По-видимому, условия раскрытия этиленоксидного цикла способствуют повышению адсорбционного взаимодействия, при этом возможно образование химических связей с окисной пленкой металла. Эпоксидные смолы с поверхностью металла реагируют по схеме:



Гидроксильные группы на поверхности диоксида кремния способны к образованию водородных мостиков и обеспечивают протекание химических реакций на поверхности наполнителя:



Представления о природе связи B – N в нитриде бора противоречивы. Для нитрида бора предлагаются две структуры, одна содержит только σ-связи, другая, это модель, которая содержит двойные связи:



Несмотря на то, что поверхность нитрида бора обладает значительно меньшей активностью по сравнению с используемыми наполнителями, наилучшими адсорбционными показателями обладают модифицированные связующие, что позволяет получить повышенную адсорбцию Гиббса на поверхности нитрида бора. Это может быть связано с протеканием селективной адсорбции низкомолекулярных компонентов, содержание которых в составах достаточно велико, поверхностью наполнителя.

Воздействуя на структуру и свойства олигомерного связующего, можно регулировать характер межфазных взаимодействий на границе раздела, что приводит, в свою очередь, к изменению свойств получаемых композиционных материалов.

Список литературы

1. Тхуан Ф.К., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Изучение поверхностных свойств наполненных композитов на основе эпоксидного олигомера // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – № 3 (119). – С. 96-101.
2. Осипчик В.С., Костромина Н.В., Лизунов Д.А., Савельев Д.Н. Исследование адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз эпоксидный олигомер – наполнитель // Пластические массы. – 2011. – № 12. – С. 16-18.
3. Клюкин М.А., Галыгина Е.Е., Яковлева К.А., Костромина Н.В. Влияние модификации поверхности нанонаполнителей на морфологию полимерных композиционных материалов // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 6 (202). – С. 56-58.
4. Горбаткина Ю.А., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Шустов М.В. Изменение адгезионных свойств эпоксиполисульфоновых смесей в процессе отверждения // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47. – № 7. – С. 1160-1168.
5. Михайлин Ю.А., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов // Пластические массы. – 2002. – № 2. – С. 14-21.
6. Аринина М.П., Костенко В.А., Горбунова И.Ю., Ильин С.О., Малкин А.Я. Кинетика отверждения эпоксидного олигомера диаминодифенилсульфоном. реология и калориметрия // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2018. – Т. 60. – № 5. – С. 418-425.
7. Горбаткина Ю.А., Горбунова И.Ю., Иванова-Мумжиева В.Г., Кербер М.Л., Зюкин С.В. Адгезионные свойства композиций на основе эпоксидной смолы, модифицированной полиэфиримидом или полисульфоном // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т. 20. – № 2. – С. 207-218.
8. Кольшкн В.А., Тузова С.В., Кравченко Т.П., Коротеев В.А., Казаков С.И., Кербер М.Л., Дорошенко Ю.Е., Горбунова И.Ю. Изучение влияния условий отверждения на свойства клеев на основе эпоксидных олигомеров // Пластические массы. – 2013. – № 10. – С. 24-26.

УДК 678. 027

Толич А.И., Шерышев М.А.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗДЕЛИЯ И ПРЕСС-ФОРМЫ

Толич Альбина Игоревна, студентка I курса магистратуры, кафедры технологии переработки пластмасс; e-mail: tolichalya@yandex.ru;

Шерышев Михаил Анатольевич, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125190, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Конструирование пресс-форм является сложной задачей. Важно правильно понимать порядок конструирования пресс-формы для дальнейшей реализации.

Ключевые слова: пресс-форма, конструирование, моделирование, изделие, деталь, конструктор.

PRODUCT AND MOLD MODELING

Tolich A.I., Sheryshev M.A.

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

Mold design is a complex task. It is important to correctly understand the mold design procedure for further implementation.

Keywords: mold, design, modeling, product, part, constructor.

Форма для литья пластмасс под давлением – основной элемент любой литейной машины, формирующий качество и конструкцию готового полимерного изделия. Обычно в литературе форму для литья называют пресс-формами, литейными формами или инжекционными формами.

В собранном состоянии все литейные формы (рисунок 1) представляют собой набор плит (стандартный, либо, по желанию заказчика, возможно выполнение специфических плит), формообразующих (плита матрицы и пуансона), горячеканальная (выполняется с инжектором) или холодноканальная литниковая система, система охлаждения пресс-формы, система толкателей и направляющие элементы.

Технология изготовления пресс-форм для литья пластмасс подобна технологии штампов или печатных плат. В условиях современной промышленности зачастую необходимо интенсифицировать процесс литья пластмасс. Для этого изготавливают пресс-формы для одновременного производства нескольких изделий.

Такие пресс-формы получили название многогнездные. Число гнезд обычно бывает кратно двум, например, 2, 4, 8, 16, 32 и так далее. Реже проектируют пресс-формы с другим количеством гнезд, таким как 6, 10, 12 и так далее.

Кроме того, существуют «модульные» формы, конструкция которых предполагает сменные компоненты, позволяющие изменять конструкцию изделий или же полностью заменить изделие на другое. Это означает то, что одна и та же пресс-форма позволяет производить разные изделия в разное время. К минусам этой модели можно отнести трудоемкость операций по периодическому изменению конструкции форм (максимально точное центрирование всех элементов).

Если изделие имеет достаточно большую площадь и относительно легкую конструкцию, то для интенсификации литья под давлением проектируют так называемые «этажные» формы. Эти формы имеют две параллельные плоскости разъема и при многоместной конструкции могут работать на небольших термопластавтоматах.

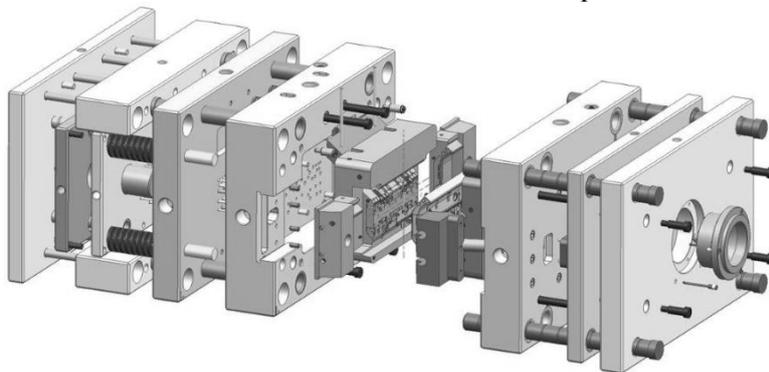


Рис. 1. Общий вид пресс-формы

К минусам такой конструкции можно отнести дорогостоящий горячий канал, увеличенное число плит, что иногда вызывает необходимость применения нестандартных узлов смыкания ТПА.

Для моделирования изделий и соответствующих пресс-форм существует множество программ, таких как SolidWorks, Autokad и другие.

Рассмотрим основные этапы проектирования пресс-формы. На первоначальном этапе проектировщик на основе сложности выбирает способ доставки материала в пресс-форму, задает усилие смыкания формы и время одного цикла литья.

Исходными данными для конструктора-разработчика пресс-формы от заказчиков служат эскизы, чертежи деталей, готовые детали или просто идея детали. Поэтому прежде чем приступить к выполнению пресс-форм, конструкторы обязаны построить трехмерную модель изделия и согласовать ее с заказчиком, потому что часто бывает, что после того, как заказчик увидел 3D модель, у него возникает еще множество дополнений к заказу и выявляются какие-либо несоответствия. Важно на этом этапе отметить все замечания заказчика, чтобы в дальнейшем избежать брака готовых изделий.

После согласования вида изделия, разработчик пресс-формы дорабатывает необходимые штрихи, чтобы приступить к разработке формы, например, делает уклоны. Уклоны служат для того, чтобы в процессе извлечения изделия из формы, оно смогло свободно выниматься, не теряя при этом свой внешний вид. Также уклоны строятся для того, чтобы в процессе проектирования формообразующих была возможность с легкостью разделить изделие на составные части, и также определить, что находится в матрице, а что в пуансоне.

По готовой смоделированной детали выполняется трехмерная модель пресс-формы. Для начала каждый конструктор определяется с расчетами плиты. Обычно, заказчик обозначает гнездность пресс-формы. Исходя из габаритных размеров изделия и его количества, выбирается из каталога стандартный пакет плит (либо индивидуально) (рисунок 2).



Рис.2. Стандартный набор плит

Выбор делается так, чтобы сделать пресс-форму

как можно более компактной и экономически выгодной. Кроме того, на выбор пакет плит также влияет и параметры литейной машины, на которой будет происходить отливка изделия. После выбора блока плит, конструктор переходит к выполнению формообразующих полостей (матрицы и пуансона) (рисунок 3). Далее следует проектирование литниковой системы: выбор наиболее выгодного положения центрального и впускного литника в пресс-форме. Выбор конструкции центрального, разводящего и впускного литника обычно определяется на усмотрение конструктора разработчика. После того, как уже имеется 3D модель изделия с литниковой системой, измеряют массу каждого литника. Важным условием является то, что масса литника не должна превышать массу всех изделий (если форма многогнездная).

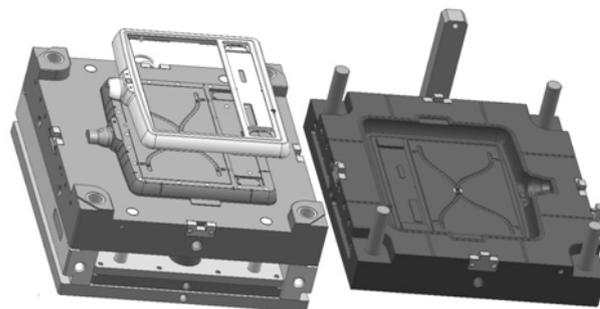


Рис. 3. Формообразующие полости

Следующий этап конструирования — это проектирование системы охлаждения заготовки (рисунок 4). Она обычно состоит из множества прямых, кольцевых или спиральных каналов для охлаждающей жидкости, по усмотрению конструктора. В качестве жидкости обычно применяют подготовленную термостатированную воду. Важно обеспечить охлаждение всего изделия и обязательно уделить внимание тем местам, где толщина изделия отличается от других мест. Система охлаждения может быть выполнена в одной плите, если формируемое изделие достаточно тонкое, то есть система охлаждения представляет собой параллельные каналы, либо в нескольких плитах, для того, чтобы обеспечить качественное охлаждение более толстых изделий.

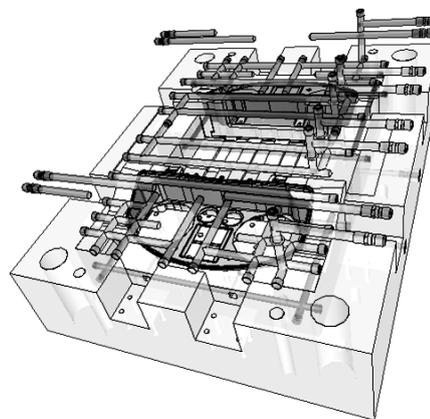


Рис. 4. Система охлаждения

Следующим шагом является составление системы выталкивания (рисунок 5). Для этого на

специальных плитах устанавливаются толкатели и контртолкатели. Обычно это конструируется так, чтобы толкатели смогли полностью извлечь как само изделие, так и литник. Наиболее частые конструкции механических выталкивателей: выталкивающие плиты, стержневые толкатели, плоские толкатели, трубчатые толкатели. Данные выталкиватели могут применяться как в комплексе, так и по отдельности. Также возможно использование нестандартных толкателей.

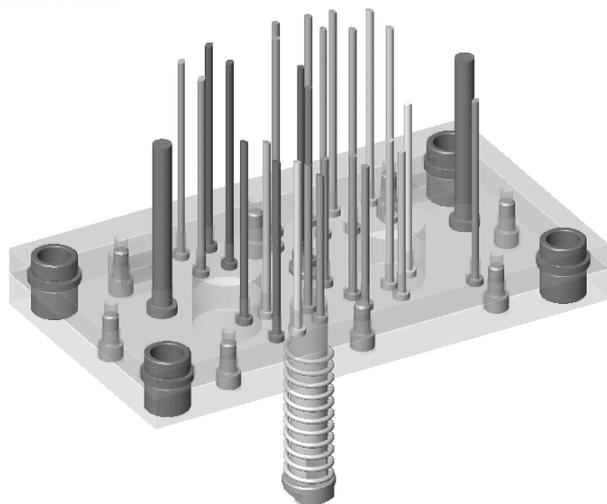


Рис. 5. Система выталкивания

Если необходимо, то устанавливают различные знаки, например, под отверстия. Если имеется сложная деталь, с различными элементами, зачастую

именно из-за знаков значительно усложняется конструирование пресс-формы. Бывает, что система выталкивания связана с различными знаками (знак уха, знак крюка и другие варианты).

Также проектируется система выпоров (вентиляция), которая предназначена для свободного выхода воздуха из формообразующих полостей. Обычно они имеют очень маленькие размеры, приблизительно 0,5 мм.

После этого проектируют оставшиеся детали (берут из каталога стандартные детали), типа центральных втулок, колонок, штуцеров и так далее. Это необходимо для того, чтобы полуформы правильно и четко смыкались, и для того, чтобы получалось по итогу изделие без дефектов. Проектируют также крепления к литьевым машинам и транспортные элементы.

Чертежи являются заключительным этапом моделирования пресс-формы. После этого они отдаются на предприятие, где по ним изготавливают пресс-форму.

Список литературы

1. <http://900igr.net/kartinki/informatika/Projektirovanie-press-form/093-Elementy-sistemy-tolkanija.html> (Дата обращения: 5.05.2020).
2. <https://www.masterplans.ru/startup-zavod-press-form.html> (Дата обращения: 5.05.2020).

УДК 678.5.046

Хлаинг Зо У., Яковлева К.А., Костромина Н.В.

СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20

Хлаинг Зо У, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: hlaingzawoo50@gmail.com;

Яковлева Ксения Андреевна, студентка 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: amyleewa@yandex.ru;

Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: nkostromina@muctr.ru.

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

Рассмотрен способ получения модифицированных эпоксидных олигомеров путем их совмещения с наноматериалами. Исследовано влияние наполнения графеном эпоксидной матрицы, модифицированной винифлексом на механические свойства, морфологию поверхности и температуру стеклования, полученных после отверждения композиционных материалов. Получены композиции, устойчивые к ударным воздействиям. Предложена методика совмещения нанодобавок с модифицированной эпоксидной матрицей для получения композиционных материалов с улучшенными свойствами.

Ключевые слова: эпоксидная смола, графен, ударная вязкость, прочность, температура стеклования.

PROPERTIES OF MODIFIED ED-20 EPOXY RESIN

Hlaing Zo U, Yakovleva Kseniya., Kostromina N.V.

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

A method for obtaining modified epoxy oligomers by their combination with nanomaterials is considered. The influence of graphene filling of an epoxy matrix modified with viniflex on the mechanical properties, surface morphology and glass transition temperature of composite materials obtained after curing is studied. Compositions that are resistant to shock effects are obtained. a method for combining nanoadditives with modified epoxy matrix to obtain composite materials with improved properties is Proposed.

Keywords: epoxy resin, graphene, toughness, strength, glass transition temperature.

Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных связующих отличаются высокой адгезией, небольшой усадкой при отверждении, теплостойкостью, улучшенными технологическими возможностями во время переработки в изделия и многими другими ценными свойствами. Это обеспечивает широкий спектр использования данных композитов в качестве ремонтных компаундов, герметизирующих составов и для многих других целей. Во многих отраслях промышленности производства полимерных материалов предоставлен большой выбор эпоксидных связующих и композиционных материалов на их основе, однако, их характеристики не всегда полностью могут соответствовать требованиям современных технологий. Поэтому проблема улучшения свойств эпоксидных смол с использованием различных модификаторов актуальна и имеет важное научно-техническое значение [1].

Совмещение эпоксидных олигомеров с полимерами других классов дает возможность создавать широкий спектр материалов, удовлетворяющих самым разнообразным требованиям, предъявляемым в многочисленных отраслях техники и промышленности [2].

Класс применяемых в технике эпоксидных смол весьма широк, однако более 70 % их мирового производства занимают так называемые диановые, получаемые на основе дифенилолпропана (диана,

бисфенола А) и эпихлоргидрина.

Целью данной работы было оптимизация физико-химических свойств эпоксидного олигомера ЭД-20 путем введения модификаторов и нанодобавок.

Для повышения трещиностойкости отвержденных эпоксидных связующих в условиях эксплуатации в их состав вводят гибкоцепные олигомеры и полимеры, способные в процессе отверждения связующего образовывать сетчатый блок-сополимер с эпоксидным олигомером, присутствующий в отвержденном связующем в виде самостоятельной эластичной или пластичной фазы [3].

Структура отвержденных эпоксидных смол не позволяет поднять уровень температур эксплуатации полимерных композиционных материалов на их основе, сохраняя при этом высокий уровень механических показателей.

На принципе несовместимости поливинилформальдегида и эпоксидного олигомера основано получение так называемых гибридных или двухфазных систем. В них модификатор распределен в матрице в виде дисперсной фазы с частицами микронной величины, которая обеспечивает повышенную устойчивость композиций к ударным воздействиям. Кроме того, содержащиеся в макромолекуле поливинилформальдегида реакционноспособные группы при взаимодействии с

реакционноспособными группами компонентов связующего (эпоксидная смола и отвердитель) образуют сетчатые полимеры [4].

В последние годы значительное число работ посвящено изучению вопроса модификации эпоксидных связующих (ЭС) различными нанонаполнителями и получению на их основе эпоксидных композиционных наноматериалов. Композиционные материалы, включающие в свой состав наночастицы, зачастую демонстрируют интересные физико-механические свойства уже при малом содержании (до 5 мас. %), что выгодно отличает материалы этого типа от «традиционных» композиционных материалов. Несмотря на малое содержание наполнителя, у таких материалов наблюдается улучшение термостабильности, повышение прочности, упругости, улучшение ряда других свойств [5].

В данной работе в качестве основного компонента при разработке связующих материалов использовали эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), поскольку он обладает низкой вязкостью, узким интервалом содержания эпоксидных групп, стабильностью физико-химических свойств. В качестве отвердителя использовали отвердитель Арамин (ТУ 2415 – 164 – 05786904 – 02) – модифицированный ароматический амин, предназначенный для отверждения эпоксидных смол и составов на их основе при комнатной температуре. В качестве модификатора был выбран поливинилформальдегид (ВФ), который обладает хорошей адгезией к различным материалам, таким как металл и стекло. В качестве наполнителя были использованы частицы графена с удельной поверхностью $1685 \text{ м}^2/\text{г}$.

Ударную вязкость отвержденных образцов оценивали по ГОСТ 14235-69 на приборе Динстат. Для испытаний применялись прямоугольные

образцы размером $15 \times 10 \times (2,0-3,0)$ мм. Прочность при сжатии определяли по ГОСТ 4651-82 при скорости деформирования 10 мм/мин (размер образцов $10 \times 10 \times 10$ мм), прочность при изгибе определяли по ГОСТ 4648-2014. Для построения термомеханических кривых проводили термомеханический анализ с использованием консистометра Хепплера.

Была отработана методика введения всех компонентов в ЭД-20. На первой стадии винифлекс (5 мас. % от ЭД-20) вводился в спирт и нагревался при перемешивании до $50-60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5-10 минут до полного растворения. В ЭД-20 вводили нанодобавку (0,1 мас. % к ЭС), перемешивали и композицию подвергали ультразвуковому воздействию в течение 2 минут. При этом отмечалось, что нанодобавка достаточно хорошо распределяется в ЭД-20. Затем в связующее с распределенной нанодобавкой добавляли раствор ВФ в спирте, перемешивали и вводили отвердитель Арамин в количестве 20 % в расчете на 100 % ЭД-20, состав перемешивали, и полученную композицию заливали в формы для испытаний (на изгиб и ударную вязкость). Формы выдерживали в термощкафу при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов для более полного отверждения композиций, после чего формы охлаждали в термощкафу, затем из них извлекали образцы для испытаний. Разработанная методика введения компонентов в ЭД-20 позволила рекомендовать ее для получения нанокомпозиций на основе модифицированных эпоксидных связующих.

В работе исследовалось влияние введения нанодобавки – графена – на изменение ударной вязкости (А), прочности при изгибе, прочности при сжатии связующего на основе модифицированного эпоксидного олигомера ЭД-20 (5 мас.% винифлекса) и отвердителя Арамин. Результаты представлены на рисунке 1.

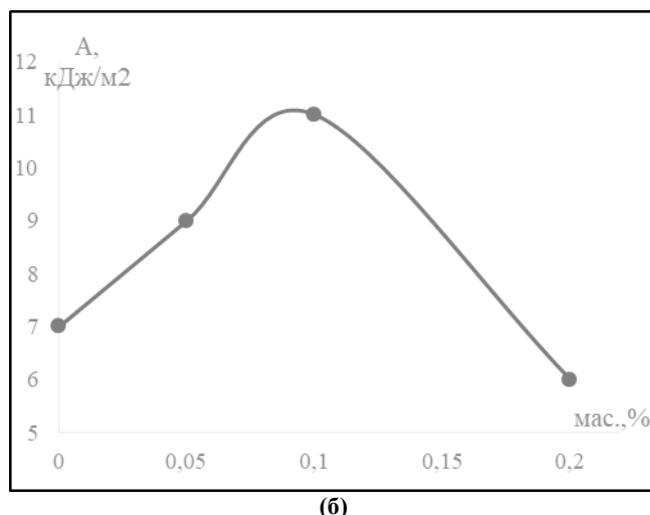
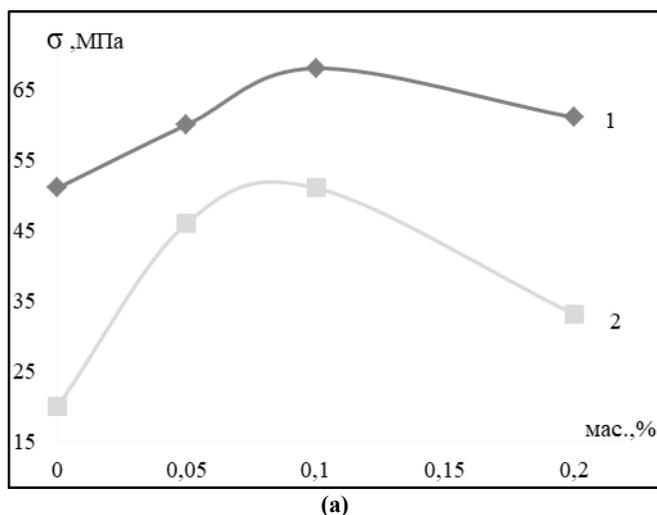


Рис. 1. Влияние введения графена (мас. %) в модифицированное связующее на основе ЭД-20 на прочностные показатели: а) 1 – прочность при сжатии; 2 – прочность при изгибе; б) ударная вязкость

Из рисунка 1 видно, что прочность при изгибе возросла с 20 до 51 МПа, прочность при сжатии – с 50 до 68 МПа при введении 0,1 мас. % графена в модифицированную матрицу. При этом прочностные показатели с увеличением содержания графена в ЭД-20 до 0,2 мас. % снижаются, поэтому увеличение содержания нанодобавки свыше 0,1 мас. % представлялось нецелесообразным.

На рисунке 2 представлены термомеханические кривые модифицированных систем. Методом термомеханического анализа установлено, что использование в качестве модифицирующей добавки ВФ при введении графена приводит к некоторому снижению плотности образующихся сетчатых структур при повышении температуры стеклования.

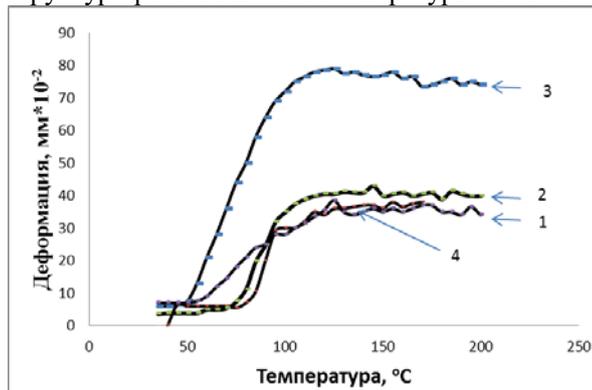


Рис. 2. Термомеханические кривые модифицированных систем:

1 – 0 мас. % графен; 2 – 0,05 мас. % графен; 3 – 0,1 мас. % графен; 4 – 0,2 мас. % графен

На рисунках 3, 4 приведены электронные микрофотографии композиций, полученных при введении графена в модифицированную винифлексом эпоксидную матрицу. Показана целесообразность введения нанодобавки в модифицированную матрицу: структура становится более равномерной, в эпоксидной матрице отсутствуют сгустки и агломераты винифлекса.

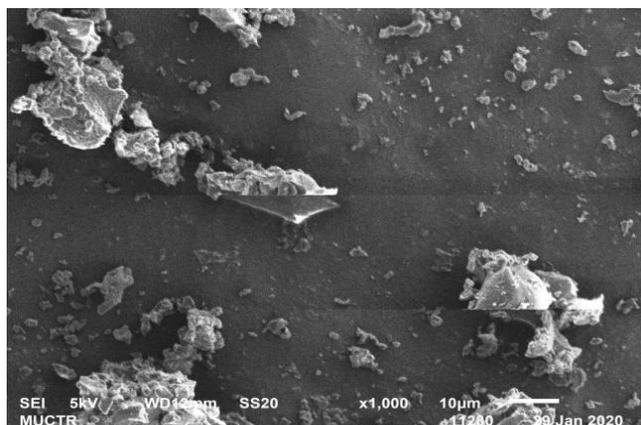


Рис. 3. Микрофотография модифицированной эпоксидной композиции без графена, x1000.

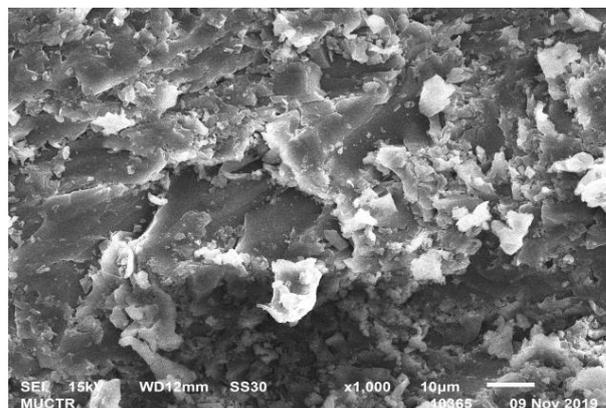


Рис. 4. Микрофотография модифицированной эпоксидной композиции при введении графена 0,1 мас. %, x1000.

Для каждого типа нанонаполнителя существует предельная степень наполнения, определяющая в конечном итоге предельную степень усиления нанокompозита. Установлено, что введение в модифицированную эпоксидную матрицу графена в оптимальном соотношении, приводит к повышению физико-механических характеристик, а обработка композиции ультразвуком позволяет подавить агрегацию частиц нанонаполнителя. Таким образом, разработанная технология получения нанокompозитов может предложить ряд перспективных решений для упрочнения и повышения ударных характеристик эпоксидных связующих. Наноструктуры можно считать уникальным состоянием вещества, особенно перспективным для новых, потенциально очень полезных и востребованных материалов и изделий.

Список литературы

1. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. – М.: Химия, 2006. – 200 с.
2. Колышкин В.А., Тузова С.В., Кравченко Т.П., Коротеев В.А., Казаков С.И., Кербер М.Л., Дорошенко Ю.Е., Горбунова И.Ю. Изучение влияния условий отверждения на свойства клеев на основе эпоксидных олигомеров // Пластические массы. – 2013. – № 10. – С. 24-26.
3. Лобанов М. В., Гуляев А. И., Бабин А. Н. Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2016. – Т. 58. – № 1. – С. 3–15.
4. Brantseva T.V., Antonov S.V., Smirnova N.M., Solodilov V.I., Korohin R.A., Gorbunova I.Y., Shapagin A.V. Epoxy modification with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl butyral). i. structure, thermal, and mechanical characteristics // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Vol. 133. – № 41. – P.44081-44094.
5. Peng-Cheng Ma, Marom G. Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2010. – Vol. 41(10). – P.1345-1367.

УДК 678.5

Чан Ван Кыонг, Чалая Н. М., Осипчик В. С.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИОЛЕФИНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА, НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛЫМИ СТЕКЛЯННЫМИ МИКРОСФЕРАМИ

Чан Ван Кыонг, магистрант II курса кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: tranvancuong2509@gmail.com;

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс.
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9.

Чалая Наталья Михайловна, к.т.н., учёный секретарь, старший научный сотрудник.
ОАО «МИПП – НПО «Пластик»;
Россия, 121059, Москва, Бережковская наб., 20 строение 10.

Исследованы физико-механические свойства и структура композиционных материалов на основе полипропилена (ПП) с сополимером этилена и бутена-1 (СЭБ) и полыми стеклянными микросферами (МС). Для обеспечения хорошей адгезии между наполнителем и ПП-матрицей использовали малеинизированный полипропилен (МАПП) в качестве компатибилизатора. Показано, что максимальные значения модуля упругости и предела текучести достигнуты для композита ПП/МАПП/МС с небольшим количеством МС. При оптимальном отношении МАПП/МС ударная вязкость смеси ПП/СЭБ/МАПП/МС с содержанием МС в диапазоне 5-10% при отрицательных температурах выше, чем ПП и остальных композитов.

Ключевые слова: полипропилен, сополимер этилена и бутена-1, полые стеклянные микросферы, малеинизированный полипропилен, ударная вязкость, жесткость.

HOLLOW GLASS MICROSPHERES FILLED COMPOSITE MATERIALS BASED ON THE MIXTURE OF POLYPROPYLENE AND POLYOLEFIN ELASTOMER

Tran Van Cuong*, Chalaya N.M.** , Osipchik V. S*.

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

**JSC “MIPP – NPO“Plastic”, Moscow, Russia

The physic-mechanical properties and structures of composites based on polypropylene (PP) with copolymer of ethylene and butene-1 (EB_C) and hollow glass microspheres (HGM) were studied. To ensure good adhesion between the filler and the PP matrix during processing, maleated polypropylene (MAPP) was used as a compatibilizer. It was shown that maximum elastic modulus and yield strengths are achieved for the PP/MAPP/HGM composite with a small amount of HGM. With an optimal MAPP/HGM ratio, the toughness of a PP/EB_C/MAPP/HGM mixture with HGM content in the range of 5-10% at negative temperatures is higher than that of PP and other composites.

Key words: polypropylene, ethylene butene-1 copolymer, hollow glass microspheres, maleated polypropylene, impact strength, stiffness.

В настоящее время полиолефиновые эластомеры, такие как этиленпропиленовые (СКЭП), сополимеры этилена и бутена-1 (СЭБ) широко применяют в качестве модификаторов ударной вязкости для полипропилена (ПП)[1]. Однако, при введении эластомера в ПП модуль упругости, прочность существенно снижаются [1,2]. Одновременное введение эластомера и наполнителя представляет наиболее простой способ для получения хорошего баланса между жесткостью и пластичностью композитов. Обладая совершенной сферической формой и низкой плотностью, использование полых стеклянных микросфер (МС) позволяет не только улучшить физико-механические свойства композитов, но и уменьшить массу конечных деталей на их основе [3,4,5]. Кроме того, ранее показано, что при одном и том же содержании эластомера и МС, при добавлении небольшого количества малеинизированного полипропилена (МАПП) в качестве компатибилизатора, ударная вязкость и удлинение при разрыве композитов

улучшаются [4,5]. В связи с этим данная работа посвящена исследованию влияния МС и МАПП на свойства композитов на основе ПП/эластомер.

Были изготовлены и исследованы свойства композитов на основе ПП/СЭБ с МС и без него. Результаты измерения показали, что композит с 20 %масс. эластомера имеет максимальные значения ударной вязкости по сравнению с другими композитами на основе ПП при температуре 23⁰С (рисунок 1). Введение эластомера приводит к уменьшению процессов трещинообразования в композиционном материале вследствие высоких деформационных свойств его при ударе. Наблюдали, что композит ПП/МАПП/МС-90/5/5 без эластомера, имеет более низкую ударную вязкость при отрицательных температурах в сравнении с исходным ПП.

В данной работе для композитов ПП/СЭБ/МАПП/МС было зафиксировано отношение ПП/СЭБ = 4:1 и содержание микросфер 10%, и при этом изменялось содержание МАПП для

исследования влияния отношения МС/МАПП на ударную вязкость. Из представленных результатов видно, что композит с отношением МС/МАПП = 5:2 имеет наиболее высокую ударную вязкость и морозостойкость, чем остальные композиты.

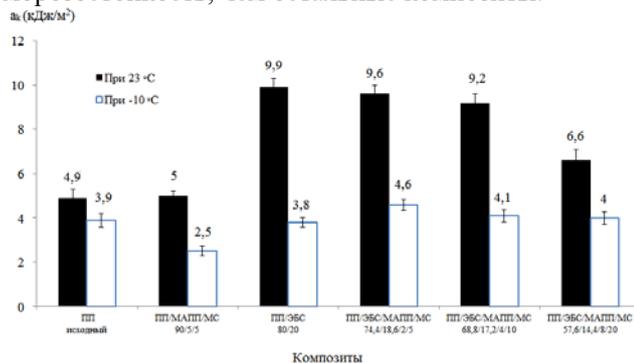


Рис. 1. Диаграмма значений ударной вязкости ПП и композитов на его основе при разных температурах

Было выявлено, что для композитов с фиксированным значением МС/МАПП 2:5 и ПП/ЭБС 4:1 при содержании МС в диапазоне 5-10 %масс. ударная вязкость при отрицательных температурах выше, чем для смеси ПП/СЭБ. Возможно, это связано с тем, что частицы эластомера и микросферы не диспергированы в ПП-

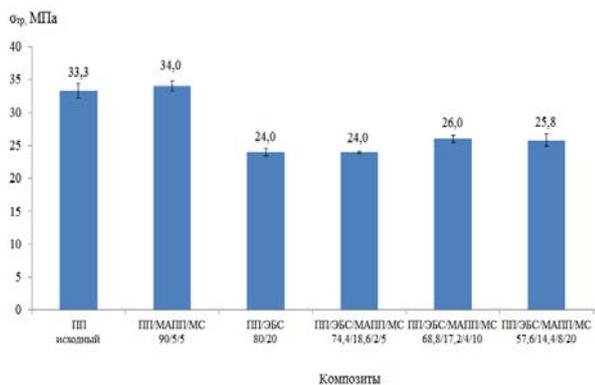


Рис. 2. Диаграмма значений предела текучести при растяжении композитов

В композитах с фиксированным отношением ПП/СЭБ =4:1 и МС/МАПП = 5:2 при увеличении содержания микросфер повышается значение модуля упругости и прочности при растяжении, но снижается относительное удлинение при разрыве. При этом предел текучести изменяется незначительно (рисунок 2 и рисунок 3).

На рисунке 3 также видно, что максимальная деформация достигается в смеси ПП/эластомер. Композит без эластомера (ПП/МС/МАПП-90/5/5) имеет наиболее низкую деформацию при разрыве.

Как видно из таблицы, введение эластомера в ПП

матрицу, а частицы эластомера инкапсулируют в микросферы с образованием структуры «ядро-оболочка». Такая структура предпочтительна для улучшения распределения напряжений в части матрицы вокруг наполнителей под действием внешнего ударного напряжения. Кроме того, она позволяет блокировать распространение трещин, и, следовательно, ударная вязкость композитов возрастает [4,5]. Кроме того, при дальнейшем повышении содержания МС (например, до 20%масс.), ударная вязкость резко снижается.

Было подтверждено, что для композитов ПП/СЭБ/МАПП/МС при фиксировании содержания МС = 10 % масс. и отношения ПП/СЭБ, композит с отношением МС/МАПП = 5:2 имеет более высокие значения не только модуля упругости и предела текучести, но и относительного удлинения при разрыве, по сравнению с другими соотношениями в композитах. Результаты сравнения их ударной вязкости позволяют сделать вывод о том, что композиты с отношением ПП/СЭБ =4:1 и МС/МАПП = 5:2 являются наиболее предпочтительными для использования их в производстве высокопрочных изделий.

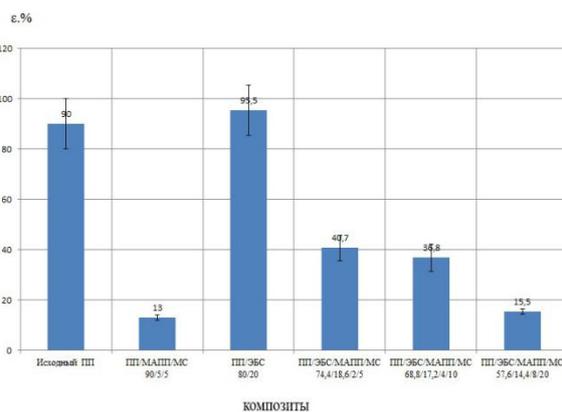


Рис. 3. Диаграмма значений относительного удлинения при разрыве композитов

приводит к уменьшению значения модуля упругости. Наоборот, наличие микросфер в смеси ПП/эластомер позволяет повысить их модуль упругости при изгибе. Чем больше содержание микросфер в смеси, тем модуль упругости выше.

Кроме того, максимальное значение модуля упругости наблюдается в смеси без эластомера. Вероятно, это связано со сферической формой микросфер, которая позволяет равномерно распределить напряжения не только при изгибе, но и при растяжении и сжатии.

Табл. 1. Результаты определения температуры плавления композитов

Композиты	Тпл - температуры плавления
ПП	130-140
ПП/ЭБС 80/20	125-130
ПП/МАПП/МС 90/5/5	150-155
ПП/ЭБС/МАПП/МС 74,4/18,6/2/5	135-140
ПП/ЭБС/МАПП/МС 68,8/17,2/4/10	140-145
ПП/ЭБС/МАПП/МС 57,6/14,4/8/20	145-150

Результаты термомеханического анализа показали, что введение в ПП эластомера приводит к снижению температуры плавления, а наличие микросфер в ПП матрице позволяет повысить температуру плавления смеси. Кроме того, для композитов ПП/СЭБ/МАПП/МС чем выше содержание МС, тем выше температура плавления.

На рисунке 5 показана поверхность разрушения образца после испытания на удар после обработки о-

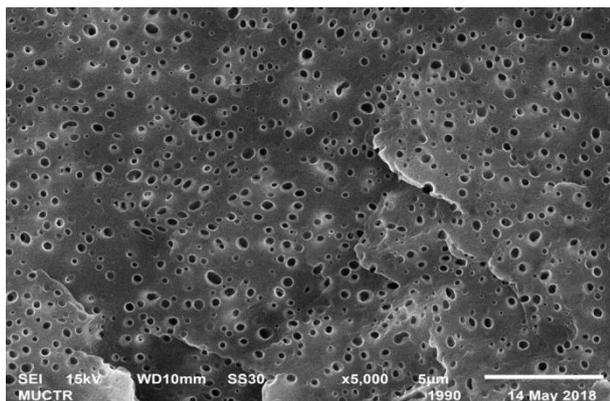


Рис. 5. СЭМ-фотографии поверхности скола образца ПП/СЭБ-80/20 после обработки о-ксилолом при 50 °С в течение 15 минут и гистограмма распределения частиц эластомера по размерам

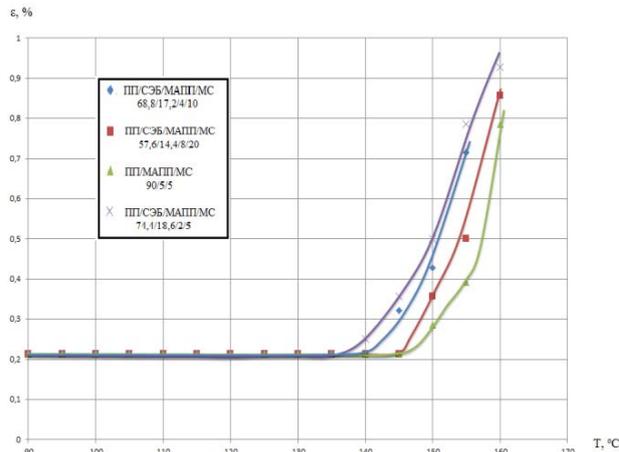
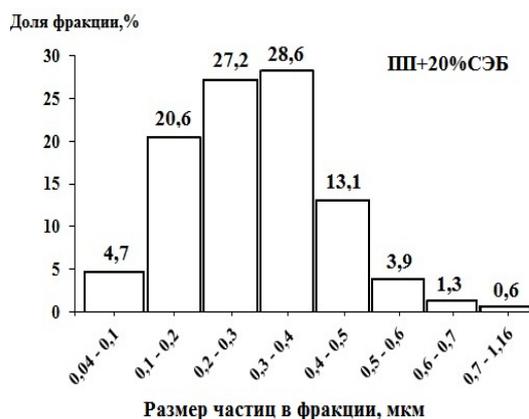


Рис. 4. Термомеханические кривые ПП и композитов на его основе

ксилолом при 50 °С в течение 15 мин образца и распределение частиц эластомера по размерам. Из гистограммы видно, что размер большинства частиц находится в диапазоне 0,25-0,5 мкм, следовательно, средний размер частиц относительно невелик. Также видно на СЭМ-фотографии, что частицы эластомера имеет регулярную форму и однородное распределение по форме.



Таким образом, максимальные значения модуля упругости и предела текучести достигнуты для композита ПП/МАПП/МС с небольшим количеством МС. При оптимальном отношении МАПП/МС ударная вязкость смеси ПП/СЭБ/МАПП/МС с содержанием МС в диапазоне 5-10% при отрицательных температурах выше, чем у ПП и остальных композитов.

Список литературы

1. Yang D., Zhang B., Yang Y., Fang Z., Sun G. Morphology and properties of blends of polypropylene with ethylene-propylene rubber // Polym. Eng. Sci. – 1984. – Vol. 24. – P. 612-617.

2. Qiu G. X., Zhang P., Pan J. X., Xie Y., Zhao S. G. Mechanical properties and morphology of polypropylene toughened with metallocene polymerized polyethylene elastomers // Polym.-Plast. Tech. & Eng. – 2003. – Vol. 42. – P. 33-44.

3. Stephen E. A. Hollow glass microspheres for plastics and elastomers / Stephen E. A., Warren B. – NY.: Plastics Design Library. – 2015. – 630 p.

4. Liang J. Z., Li R. K. Y., Tjong S. C. Impact fracture Behavior of PP/EDPM/Glass Bead Ternary Composites// Polym. Eng. Sci. – 1999. – Vol. 40. – P. 2015-2011.

5. Liang J. Z., Li R. K. Y., Tjong S. C. Tensile properties and morphology of PP/EPDM/glass bead ternary composites// Polymer Composites. – 1999. – Vol. 20. – P. 413-422.

УДК 678.86

Шаталова Е.А., Калинина Н.К.

ХЛОРСУЛЬФИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН КАК ОСНОВА СМЕСЕЙ ДЛЯ РЕЗИН**Шаталова Екатерина Андреевна**, студент магистратуры 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс; e-mail: 19shatalova97@gmail.com;**Калинина Нина Константиновна**, к. т. н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс.

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

Россия, 125190, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Хлорсульфированный полиэтилен нашел эффективное применение не только в составах лаков и красок, но и в составе смесей для резин. Применение ХСПЭ в составах резиновых смесей позволяют получать изделия с улучшенными характеристиками. В многочисленных исследованиях поведения смесей на основе ХСПЭ важным вопросом является совместимость ХСПЭ с натуральным каучуком.

Ключевые слова: хлорсульфированный полиэтилен, смеси на основе ХСПЭ, резины, резиновые изделия.

CHLOROSULFONATED POLYETHYLENE AS THE BASIS OF BLENDS FOR RUBBER

Shatalova E.A., Kalinina N.K.

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

Chlorosulfonated polyethylene is effective not only in the composition of varnishes and paints, but also in the composition of blends for rubber compounds. Blends based on CSPE allow to obtain products with improved qualities and properties. There are various studies of the behavior of blends based on CSPE. An important issue is the compatibility of CSPE with natural rubber.

Keywords: chlorosulfonated polyethylene, blends of CSPE, rubber, rubber products.

Введение

Первоначально предполагалось, что сульфохлорированный полиэтилен может служить альтернативой полиизопрену и бутилкаучуку. В середине двадцатого века компанией «Дюпон» (США) был получен материал, которому было дано название Nuralon. Основной его особенностью стало наличие хлора и серы в составе полимера. Впоследствии количество хлора и серы в материале менялось, расширялся ряд марок ХСПЭ, как зарубежных, так и отечественных. В модифицированном полиэтилене может содержаться от 27% до 45% хлора и от 0,8 до 2,2% серы. Разное количество данных элементов в полиэтилене влияет на свойства той или иной марки, но это не единственное, от чего они зависят. Как и для других полимеров, имеет значение молекулярная масса, степень кристалличности исходного полимера, его разветвлённость и способ получения.

Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) обладает следующими свойствами, которые обеспечивают его эффективность в использовании:

- более высокой эластичностью, чем у полиэтилена;
- более высокой стойкостью к агрессивным средам, химической стойкостью;
- высокой огнестойкостью, способностью к самозатуханию;
- высокой масло- и бензостойкостью;
- хорошей растворимостью в ароматических и хлорированных углеводородах;
- хорошей совместимостью с синтетическими каучуками и т.д.

Все эти свойства позволяют использовать хлорсульфированный полиэтилен в различных средах. Однако, безусловно, у него есть и слабые характеристики, которые ограничивают это использование. К ним относятся низкая адгезия к металлам и сплавам, возникающая вследствие низкой стойкости к ультрафиолетовому излучению и высокой вязкости расплава [1].

Смеси на основе ХСПЭ для резин

Смеси каучуков имеют технологическое значение, так как они позволяют получать резины, обладающие свойствами, которые не могут дать компоненты смесей по отдельности. Смеси эластомеров нужны в резиновых изделиях для получения наилучшего компромисса по механическим и физическим свойствам, а также технологичности и стоимости. Природный каучук не устойчив к действию озона, старению и термическому воздействию. Помимо того, он является неполярным и, как следствие, имеет низкую химическую стойкость и низкую стойкость к маслам. Улучшить все перечисленные качества позволяет вулканизат ХСПЭ, так как он обладает всеми перечисленными свойствами [2].

Например, группа сербских ученых занималась изучением отверждающих и механических свойств двух смесей на основе эластомера: ХСПЭ/изобутилен-со-изопрен и ХСПЭ/хлорированный изобутилен-со-изопрен. Смеси готовили на двухвалковой мельнице при температуре 40-50 °С. Дж. Маркович и коллеги оценивали степень отверждения с помощью осциллирующего дискового реометра Monsanto R-100. Процесс вулканизации ускоренной серы чистых

каучуков и их смесей осуществлялся в электрообогреваемом лабораторном гидравлическом прессе под давлением около 4 МПа и 160 °С. Эксперименты по напряженно-деформированному состоянию проводились учеными с использованием метода растяжения [3].

Например, на рисунках 1а и 1б изображены микрофотографии резиновых смесей, которые

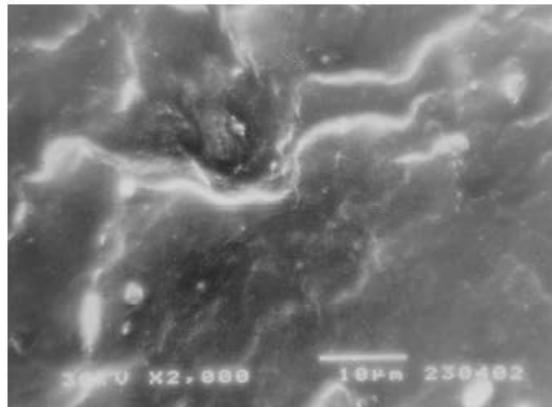
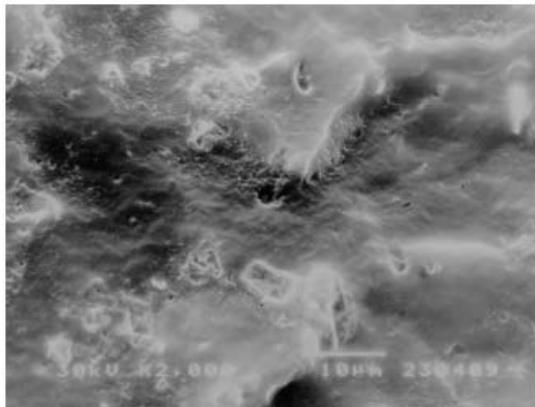


Рис. 1. SEM micrograph of CSM/IIR (60/40) (a) and CSM/CIIR (60/40) rubber blends (b)

Сербскими учёными были проанализированы реометрические характеристики выбранных смесей, такие как безопасность ожога и скорость отверждения. Механические свойства были также исследованы, как функция соотношения смесей.

Результатом деятельности Дж. Маркович и других являются следующие выводы. Ученые выяснили, что чем больше содержание в смеси хлорсульфированного полиэтилена, тем дольше будет время ожога и оптимальное время отверждения в обеих смесях. Также ученые установили, что значение модуля упругости при 100 и 300% относительном удлинении и растяжении увеличивается с увеличением содержания ХСПЭ, тогда как удлинение при разрыве показывает тенденцию к снижению [3].

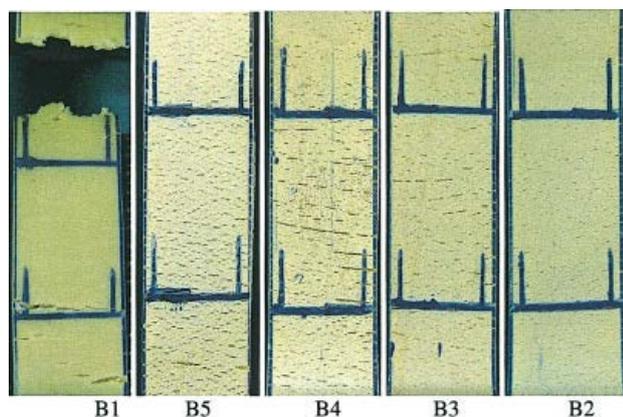


Рис. 2. Образы исследований А. Петчаева и коллег

Ученые В. Танраттанакул и А. Петчаев исследовали механические и термические свойства старения, а также озоностойкость и маслостойкость смеси натурального каучука и ХСПЭ, вводя в систему эпоксидированный натуральный каучук и

изучали Дж. Маркович и коллеги. Данные изображения показывают, как разрушаются данные смеси. Поверхность композита шероховата. Имеются многие линии разрыва и ветвления. Тип разрушения указывает на более высокую прочность при растяжении [3].

гомогенизатор, и изучали их влияние. На рисунке 1 изображены фотографии смесей 70/30 после испытания на озон в течение 96 ч при 40°С при концентрации озона 50%. Образцы ранжируются в порядке их тяжести; В1-наименьший показатель озоностойкости и В2 – наибольший.

Совместимость смесей

Долгое время перед учеными стояла проблема совместимости компонентов смеси натуральный каучук/ХСПЭ (NR/CSM). Смеси из натурального каучука и ХСПЭ несовместимы из-за разницы в полярности. Данную проблему необходимо было разрешить, чтобы изделия из данной смеси долго служили и не теряли своих свойств в процессе эксплуатации.

Индийский ученый С.К. Дэ и его коллеги изучили особенности самовулканизирующейся смеси из натурального каучука и хлорсульфированного полиэтилена. Они разработали новые самовулканизирующиеся смеси на основе каучуков с соответствующими функциональными группами. Такие смеси вулканизируются в процессе формирования самими компонентами смеси без каких-либо отвердителей и добавок. К ним можно отнести смеси на основе ХСПЭ и карбоксилированного нитрилового каучука или ХСПЭ и эпоксидированного натурального каучука [4].

Совместимость смесей эпоксидированного натурального каучука и ХСПЭ ученые изучали при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и динамического механического анализа (ДМА). Процедура состояла в охлаждении образцов до – 100°С и измерений во время прогрева образцов. По итогам исследований С. К. Дэ и его коллег было обнаружено, что совместимость смесей NR/CSM зависит от доли ЭНК в смеси и от его степени эпоксидирования. Также

они предложили механизм сшивки эпоксицированного натурального каучука и хлорсульфированного полиэтилена [4].

Одним из способов повышения совместимости несмешивающийся смесей согласно работе ученых В. Танраттанакула и А. Петчкаева является использование специального агента. Такой агент содержит сегменты, которые химически или физически идентичны отдельным гомополимерам. Согласно работе ученых из Тайланда данный агент предназначен для следующих целей:

- снизить межфазную энергию;
- допустить более мелкую дисперсию при смешивании;
- улучшить межфазную адгезию.

Производства ХСПЭ и изделий на его основе

Хлорсульфированный полиэтилен относится к категории каучуков специального назначения. Однако, в настоящее время основной областью его применения является производство лакокрасочных материалов и определенного количества резин. Однако, исследований о применении ХСПЭ в резинах значительно меньше, по крайней мере, в России. Также мало сведений о поведении полимера и его модификаций в процессах формования, таких как экструзия, литье под давлением и т.д.

Хлорсульфированный полиэтилен используется в электрических кабелях, шлангах для жидких химикатов, в надувных баллонах для лодок, реже – в качестве конвейерных лент. Также распространено применение его в роли водонепроницаемой ткани, которая используется в защитных перчатках и одежде, резиновой обуви и для покрытий химического оборудования и баков. Однако, следует подчеркнуть, что все перечисленные резиновые изделия, сделанные именно из этого материала, находятся в потреблении в основном в агрессивных средах. Например, электрические кабели из ХСПЭ находят применение в ядерных энергетических установках и геомембранах [2].

Как было сказано выше, хлорсульфированный полиэтилен был разработан американской компанией Дюпон. Однако на данный момент, этот эластомер производится и перерабатывается в изделия на многих производствах. Так, например, одна из ведущих производителей покрытий и систем на основе ХСПЭ – итальянская компания под названием L'ISOLANTE K-FLEX, занимается изготовлением материалов на основе ХСПЭ для тепловой, акустической изоляции [5-7].

Заключение

В настоящее время хлорсульфированный полиэтилен имеет ограниченное использование. Тенденция такова, что за рубежом исследований о ХСПЭ, как об основе для резин, больше, чем в России. Ученые из Сербии, Тайланда, Индии и других стран изучают хлорсульфированный полиэтилен на совместимость с другими каучуками и эластомерами, механические свойства этих смесей,

стойкость к различным средам. Хлорсульфированный полиэтилен – частый компонент в лакокрасочных составах, в мастиках и т.д., также его используют в составах смесей для резиновых технических изделий. Однако, его эффективность в данной роли еще является вопросом для изучения.

Список литературы

1. Гумаров А. Х. и др. Материалы на основе хлорсульфированного полиэтилена (обзор) // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 3.
2. Tanrattanakul V., Petchkaew A. Mechanical properties and blend compatibility of natural rubber–chlorosulfonated polyethylene blends // Journal of applied polymer science. – 2006. – Т. 99. – №. 1. – С. 127-140.
3. Markovic G. et al. Curing and mechanical properties of chlorosulfonated polyethylene rubber blends // Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ. – 2011. – Т. 17. – №. 3. – С. 315-321.
4. Mukhopadhyay S., De S. K. Miscibility of self-vulcanizable rubber blend based on epoxidized natural rubber and chlorosulfonated polyethylene: effect of blend composition, epoxy content of epoxidized natural rubber and reinforcing black filler // Polymer. – 1991. – Т. 32. – №. 7. – С. 1223-1229.
5. Корнев В. А. и др. Полимерное покрытие на основе хлорсульфированного полиэтилена системы IN CLAD // Наука, техника и образование. – 2015. – №. 8 (14).
6. Zhao Ruofei, Cheng Shujun, Shun Yan, Huang Yongjun. Получение хлорсульфированного полиэтилена. Preparation of chlorosulfonated polyethylene by the gas-solid method // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – 81. – № 14. – С. 3582-3588.
7. Grigorian A. G., Michlin V. E. Эластомерные материалы для кабельной промышленности - области применения и перспективы использования. Elastomeric materials for the cable industry - their application areas and future use // Elektroizol. a kabl. techn. – 1990. – 43. – № 3-4. – С.182-187.

УДК 678.5

Шишкинская В.А., Кеймах М.Д., Кравченко Т.П., Аскадский А.А.

СВОЙСТВА ГРАДИЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шишкинская Вероника Александровна, студентка бакалавриата 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс; e-mail: dia-diaa@bk.ru;

Кеймах Маргарита Дмитриевна, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН;

Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс;
Аскадский Андрей Александрович, д.х.н., заведующий лабораторией полимерных материалов ИНЭОС РАН.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук;

Россия, 119334, Москва, ул. Вавилова, д.28.

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Представляется перспективным непрерывное изменение свойств по сечению композиционного материала, в результате чего образуется градиентный материал, обладающий неравномерным распределением (градиентом) состава и свойств по сечению. Показаны преимущества получаемых градиентных материалов и области их применения.

Ключевые слова: композиционные материалы, градиент свойств, частосетчатые структуры, полиуретанизоцианураты, эпоксидные смолы.

PROPERTIES OF GRADIENT COMPOSITE MATERIALS

Shishkinskaya V.A., Keimakh M.A., Kravchenko T.P., Askadsky A.A.

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

D. I. Mendeleev Russian University of chemical technology, Moscow, Russia

It seems promising to continuously change the properties of the cross-section of the composite material, resulting in a gradient material with an uneven distribution (gradient) of composition and properties across the cross-section. The advantages of the obtained gradient materials and their application areas are shown.

Keywords: composite materials, gradient of properties, partial-mesh structures, polyurethane-isocyanurates, epoxy resins

В полимерной отрасли не так давно было создано принципиально новое направление композиционных материалов (КМ) – градиентные КМ. Формирование градиента в КМ позволяет получить плавное изменение механических свойств (модуля упругости, релаксационных процессов, твердости и др.) в пределах единого материала в заданном направлении. Получение композитов такого типа связано с решением как химической проблемы формирования полимерных матриц различного и специфического состава, так и с решением технологических задач формования самих композитов. В свою очередь, усовершенствование процесса получения градиентных материалов, позволит уменьшить время и упростить синтез матричных полимеров с заданными структурами на основе олигодиолов, диизоцианатов и эпоксиолигомеров [1].

Традиционным методом регулирования свойств по сечению полимерных материалов является нанесение полимера с одними свойствами на слой полимера с другими свойствами [2]. Однако, наиболее перспективным представляется непрерывное изменение свойств по сечению, получаемое путем диффузии мономера в полимерную матрицу или применением саморасплаивающихся композиций, такая технология применялась ранее. В результате образуется градиентный материал, обладающий неравномерным распределением (градиентом) состава и свойств по сечению [2]. Градиентные системы являются сложными объектами для исследования их структуры и свойств, что объясняет малое количество работ в этой области. В случае полимеров это

направление развивается в последние десятилетия и особенно интенсивно – в последние годы.

В обзоре [3] описано получение новых градиентных полимеров (ГП) с использованием в качестве ограниченно-совместимых эпоксидных олигомеров диановых, новолачных, алифатических, хлор- и фторсодержащих олигомеров. Изменение свойств в таких материалах обуславливается расслоением компонентов под действием следующих факторов: поверхностных и межфазных сил, вязкости, влияния природы подложки, плотности и совместимости составляющих.

Были проведены многочисленные исследования по получению градиентных полимерных материалов (ГПМ) на основе эпоксидных олигомеров, но наибольшим успехом сопровождались испытания саморасплаивающихся композиций эпоксидиановых олигомеров и глицидилловых эфиров кислот фосфора [4]. Из полученных градиентных материалов были разработаны антифрикционные покрытия с высокими адгезионными свойствами, теплоизоляционные покрытия, которые сочетают в себе теплозащиту и хорошую коррозионную стойкость. Помимо этого, разработаны антиадгезионные покрытия, которые могут применяться для стеклопластиковых и металлических форм в процессе изготовления композитов.

ГПМ на основе взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) были предложены в работах [5, 6]. Первые работы по получению ГПМ были опубликованы в начале 90-х годов и описаны в ряде обзоров [7-9]. Были разработаны полимерные материалы, в процессе

синтеза которых варьировали объем узла сшивки, молекулярный вес линейных фрагментов и их концентрации. В итоге данные полимеры по модулю упругости не являлись ни стеклом, ни резиной, т.е. модуль упругости в них занимал промежуточные значения между модулем высокоэластичности для резин и модулем упругости для стекол. При исследовании физико-механических свойств полученных полимеров было найдено, что они имели модуль, характерный для переходной зоны из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Таким образом, были получены ГПМ, в которых модуль упругости и другие физические характеристики плавно изменяются в пределах одного и того же материала, не содержащего границ раздела, слоев и т.д. Они могут быть изготовлены либо в виде прозрачных отливок, либо в виде КМ с различными армирующими наполнителями и пр.

Существует два типа ПГМ: ПГМ 1 рода – материалы, которые обладают плавно изменяющимся модулем упругости в любом заданном интервале модулей от 3 до 3000 МПа для одного и того же материала без слоев и границ раздела, склеек, сварки и т.д.; ПГМ 2-го рода – материалы, в которых происходит резкое изменение модуля упругости в объеме полимера за счет переходной зоны из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Впервые ГПМ были получены в ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова. Для получения ГМ была разработана теория и соответствующая компьютерная программа, которая позволяла рассчитывать большое количество свойств на основе химического строения сетки. С учетом теоретических подходов успешно осуществлен синтез ГПМ [10-11].

Особенно интересным было новое направление в создании ГПМ на основе сетчатых полимеров, в которых модуль упругости плавно изменяется в пределах ГПМ в заданном направлении. ГПМ предполагалось создать на основе полимеров, сетчатая структура которых состоит из жестких объемистых узлов, соединенных очень гибкими и короткими межузловыми цепочками. Такая структура была реализована путем синтеза сетчатых полиуретанизоциануратов, где роль узла выполняли трехфункциональные изоциануратные циклы с прилегающими к ним ароматическими ядрами [12]. Отличительной особенностью таких материалов является отсутствие границы раздела при переходе от резиноподобной зоны к жесткой. Соответственно свойства, характеризующие такие материалы, изменяются плавно, практически по линейному закону и проявляются при температурах от -50 до $+160^{\circ}\text{C}$. При любых величинах модуля упругости, в том числе характерных для переходной зоны из стеклообразного состояния в высокоэластическое, они обладают квазиупругим поведением, характерным для стекол и резин, а не вязкоупругим, как для любого полимера в переходной зоне [13,14].

Плотность связей в сетке ГП, полученных на основе изоцианатов, можно регулировать, изменяя соотношение вводимых соединений с уретановыми и

изоцианатными группами. Этим достигается направленное регулирование химического состава образующейся полимерной сетки в пределах ГМ. Полученный переменный химический состав ГМ практически не влияет на вид кривых релаксации относительных напряжений. Однако, синтез полимеров по механизму циклотримеризации осложнен тем, что ввиду высокой химической активности диизоцианатов реакция в зависимости от условий ее проведения может сопровождаться побочными процессами, связанными даже с выделением углекислого газа в результате возможного гидролиза изоцианатных групп или при их карбоимидизации под воздействием высоких температур. Был сделан вывод, что все сетчатые полиизоциануратные полимеры проявляют квазиупругое поведение, но наблюдаются слабые признаки вязкоупругости [13,14].

При получении градиентных композиционных материалов (ГКМ) на основе полиэпоксидоизоциануратов в качестве наполнителя была использована армирующая ткань, а в качестве связующих синтезированные полиэпоксидоизоциануратные системы с различной концентрацией исходных компонентов. Полученные результаты для данных ГКМ демонстрировали более высокий уровень сопротивления материалов воздействию внешних сил, нежели у одномодульных материалов. Так, показания ударной вязкости и прочности на изгиб напрямую зависели, с какой стороны материала производился удар и статическое нагружение. С эластичной стороны материала сопротивление ударной нагрузки достигали 40 кДж/м^2 , а с жесткой стороны значения составили $16,5 \text{ кДж/м}^2$. При испытаниях на изгиб максимальная прочность достигает 50 МПа при нагружении с жесткой стороны материала, а с эластичной 35 МПа [9,10, 13, 14].

Более наглядно показать особенности свойств ГМ на основе полиизоциануратов, полиуретанов, полиэпоксидоизоциануратов и пр., можно сравнив их с традиционными полимерами или двумя совмещенными материалами с разным модулем упругости. В градиентных материалах до перехода в зону обычной высокоэластичности наблюдается лишь незначительное изменение величины модуля упругости. Это наглядно показано на рисунке 1. У традиционных полимеров в области низких температур модуль упругости имеет наивысшее значение и слабо убывает с ростом температуры. Но при T_g модуль упругости резко падает и при дальнейшем повышении температуры достигает наименьшего значения. Получение материала с промежуточным модулем между стеклом и резиной в переходной зоне для обычных систем невозможно, так как материалы в переходной зоне обладают двумя существенными недостатками: 1) ярко выражено вязкоупругое поведение; 2) небольшое понижение температуры вызывает переход структуры в стеклообразное состояние и резкое увеличение модуля упругости, а небольшое повышение температуры, наоборот, вызывает переход в высокоэластическое состояние и

резкое снижение модуля упругости.

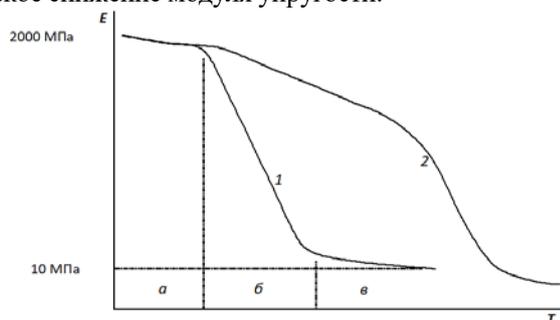


Рис. 1. Изменение модуля упругости $E(y)$ от температуры: 1- обычные полимеры, 2- частосетчатые полимеры

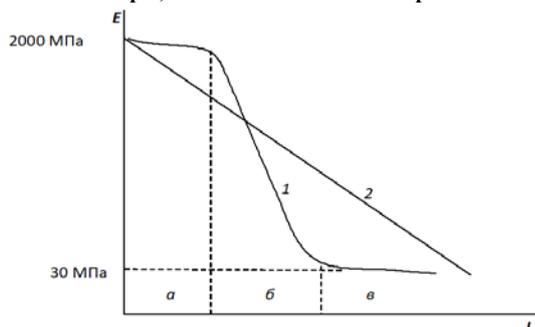


Рис. 2. Изменение модуля упругости (E) по длине полимерного материала (l), полученного смешением полимерного стекла с эластомером (1) и в градиентном полимерном материале (2)

Если взять два совместимых полимера, один из которых является полимером с большим модулем упругости, а другой – эластомером с меньшим, и получить стержень, где концентрация обоих компонентов плавно изменяется по его длине так, чтобы один конец стержня был образован жесткой пластмассой, а другой – мягкой резиной, то получается зависимость модуля упругости по длине образца, изображенная на рисунке 2 (кривая 1). Как только концентрация компонентов материала станет такой, что его T_g будет равна комнатной, то модуль упругости резко упадет.

Таким образом, при дальнейшем увеличении концентрации эластомерного компонента модуль упругости практически не меняется. Т.е. никакого плавного градиента путем простого смешения компонентов мы не получим, а будет наблюдаться скачкообразное изменение модуля, что не отвечает требованиям получения градиентных материалов.

ГКМ, которые в готовом изделии сохраняют упругие свойства с изменением модуля упругости от 3 до 2000 МПа, предназначены для изготовления различных по форме изделий, в которых без сварки, склейки и других способов соединения достигается получение монолитной бесшовной конструкции с резким или плавным градиентом модуля упругости. ГПМ материалы могут быть с успехом применены во многих областях промышленности: в авто- и самолетостроении, в вибропоглощающих конструкциях, перспективно применение градиентных полимерных материалов в бытовой технике и медицине [15].

Из всего описанного выше можно сделать вывод, что проведение дальнейших исследований в области

получения полимерных градиентных материалов является актуальной задачей, способствующей расширению базы производства изделий на их основе.

Список литературы

1. Петунова М.Д. Влияние условий синтеза на структуру полиэпоксизоциануратных матриц и свойства композитов градиентного типа: дис. ... канд. хим. наук. М., 2011. – 152 с.
2. Андрианова К. А. Градиентные полимерные материалы на основе эпоксидных олигомеров: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2004. – 155 с.
3. Градиентные полимерные материалы / А. А. Аскадский, Л. М. Голенева, Е. С. Афанасьев, М. Д. Петунова // Обзорный журнал по химии. — 2012. — Т. 2, № 4. — С. 263–318.
4. Рыбаков В.В. Функциональные градиентные материалы на основе ограничено совместимых эпоксидных олигомеров: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2012. – 151 с.
5. Yu.S. Lipatov, L.V. Karabanova, L.A. Gorbach, E.D. Lutsyk, L.M. Sergeeva. Gradient interpenetrating polymer networks // Polym. Int., 1992. –28. – 99.
6. J.I. Chen, S. Marturunkakul, L. Li, R.J. Jeng, J. Kumar, S.K. Tripathy. An interpenetrating polymer network as a stable second-order nonlinear optical material // Chemistry of Materials, 1993. – 5 (5). – P.592-594.
7. Аскадский А.А. Особенности структуры и свойств частосетчатых полимеров // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 8. С. 755.
8. Аскадский А.А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1. Атомно-молекулярный уровень // 1999, М.: Научный Мир, 543 с.
9. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers // Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2003, 695 p.
10. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers, Prediction and Control // Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1996, 336 p.
11. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А., Казанцева В.В., Константинов К.В., Алмаева Е.С., Клиньских А.Ф., Коврига О.В. Градиентные полимерные материалы // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001. – т. XLV. – № 3. – С. 123-128.
12. Петунова М.Д., Езерницкая М.Г., Пиминова К.С., Кравченко Т.П., Аристов В.М., Мацеевич Т.А., Аскадский А.А. Исследование свойств полимер-неорганических гибридных композитов// Пластические массы. —2018. — №3-4. — С.3-8.
13. Аскадский А. А. Теоретический анализ изменения модуля упругости в градиентных материалах // ИНЭОС OPEN. — 2019. — 2(3). — С. 99–104.
14. Петунова М.Д., Аскадский А. А. Definition of the Compositions of Microphases During Formation of Poly (Epoxy Urethane Isocyanurate) Networks// ИНЭОС OPEN. – 2019. –Т 4. –№2. – С.134-139.
15. Аскадский А. А, Лучкина Л. В., Никифорова Г. Г., Коврига О. В. Вибропоглощающие градиентные полимерные материалы // Пластические массы. — 2007. — № 4. — С. 30–33.

УДК 541.64

Биличенко Ю.В., Кириллов В.Е., Коленченко А.А.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТНЫХ СМОЛ

Биличенко Юлия Викторовна, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс;
Кириллов Владислав Евгеньевич, студент магистратуры 1 года кафедры химической технологии пластических масс; e-mail: kirillov@muctr.ru

Коленченко Александр Андреевич, аспирант кафедры химической технологии пластических масс.
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
 Россия, 125190, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Олигоэфиракрилаты на основе фталевого ангидрида, триэтиленгликоля и метакриловой кислоты обычно используют в качестве пластификаторов полимерных материалов. Введение данных соединений позволяет регулировать такие свойства материала, как вязкость, гибкость макромолекул, температуры стеклования и текучести, а также прочность, хрупкость, диэлектрические характеристики и прочие. Применение олигоэфиракрилатов способствует облегчению переработки и улучшению эксплуатационных свойств полимерных материалов.

Ключевые слова: модификаторы, олигоэфиракрилаты, полимерные смолы, сшитые полимеры, пластификаторы.

SYNTHESIS OF OLIGOESTER ACRYLATES RESINS

Bilichenko Yu.V., Kirillov V.E., Kolenchenko A.A.

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

Phthalic anhydride, triethylene glycol and methacrylic acid oligoester acrylates are commonly used as plasticizers for polymeric materials. The introduction of these compounds allows you to adjust such properties of the material as viscosity, flexibility of macromolecules, glass transition temperature and fluidity, as well as strength, brittleness, dielectric characteristics and others. The use of oligoester acrylates helps to facilitate processing and improve the operational properties of polymeric materials.

Keywords: modifiers, oligoester acrylates, polymer resins, crosslinked polymers, plasticizers.

Олигоэфиракрилаты (ОЭА) – олигомерные эфиры линейного или разветвленного строения с концевыми или регулярно чередующимися акриловыми (метакриловыми, хлоракриловыми и др.) группами. Для получения данных олигомеров проводят реакцию между тремя компонентами: диолами, двухосновными кислотами (или их ангидридами) и альфа, бета-ненасыщенными монокарбоновыми кислотами акрилового ряда. Последние компоненты также называют *телогенами*. Они содержат группу, принимающую участие в конденсации, а также полимеризационноспособную группу, не участвующую в ней.

Трехмерные полимеры на основе олигоэфиракрилатов используются в различных отраслях экономики. На их основе изготавливают связующие композиты, лакокрасочные материалы и клеи. Основной особенностью данного класса соединений является отсутствие побочных продуктов, выделяющихся при отверждении. Данное обстоятельство особенно важно при использовании материалов на основе данных соединений в медицине [1].

Отвержденные трехмерные олигоэфиракрилаты устойчивы к термическим, механическим и химическим воздействиям. Структура получаемых соединений полностью зависит от условий отверждения.

В общем случае, увеличение содержания неполярных групп в молекуле исходного олигомера

приводит к повышению стойкости отвержденных полимеров в агрессивных средах. Это одна из причин, по которой ОЭА на основе триэтиленгликоля производят в промышленности.

Олигоэфиракрилаты широко применяются в реакциях сополимеризации с другими олигомерами и полимерами, в частности с эпоксидными, эпокси-фенольными и фенолформальдегидными смолами. Благодаря им удается получить полимеры с улучшенными свойствами и расширить области возможного применения материалов на их основе, например, в виде пленок и покрытий [2].

Олигоэфиракрилаты используют также в качестве модификаторов при получении усовершенствованных бутадиеновых каучуков. Особенностью данной привитой сополимеризации является ее протекание при комнатной температуре [3].

Поэтому целью данной работы был синтез пластификатора-олигоэфиракрилата на основе дешевого и доступного сырья: фталевого ангидрида (ФА), триэтиленгликоля (ТЭГ) и метакриловой кислоты (МАК).

Экспериментальная часть

Получение α, ω-диметакрилбис(триэтиленгликоль)фталата (методика 1). В трёхгорлую колбу объёмом 250 мл, снабжённую механической мешалкой, насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружали

толуол объемом 50 мл, триэтиленгликоль 30 г (0,2 моль), метакриловую кислоту 18,9 г (0,22 моль), фталевый ангидрид 14,8 г (0,1 моль), гидрохинон 0,2 г (0,0018 моль) и серную кислоту объемом 0,66 мл (0,013 моль).

Реакцию проводили при температуре 110 °С в течение 8 часов. После завершения реакции смесь нейтрализовывали 50% раствором соды и промывали дистиллированной водой. Раствор эфира в толуоле, отделенный от водной фазы, сушили безводным сульфатом натрия, взятым в количестве 50 г, а затем отгоняли на роторном испарителе.

Получение α , ω -диметакрилбис(триэтиленгликоль)фталата (методика 2). В трёхгорлую колбу объёмом 250 мл, снабжённую механической мешалкой, насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружали толуол объемом 50 мл, триэтиленгликоль 30 г (0,2 моль), метакриловую кислоту 18,9 г (0,22 моль), фталевый ангидрид 14,8 г (0,1 моль), гидрохинон 0,2 г (0,0018 моль) и *p*-толуолсульфоокислоту 1,58 г (0,0092 моль).

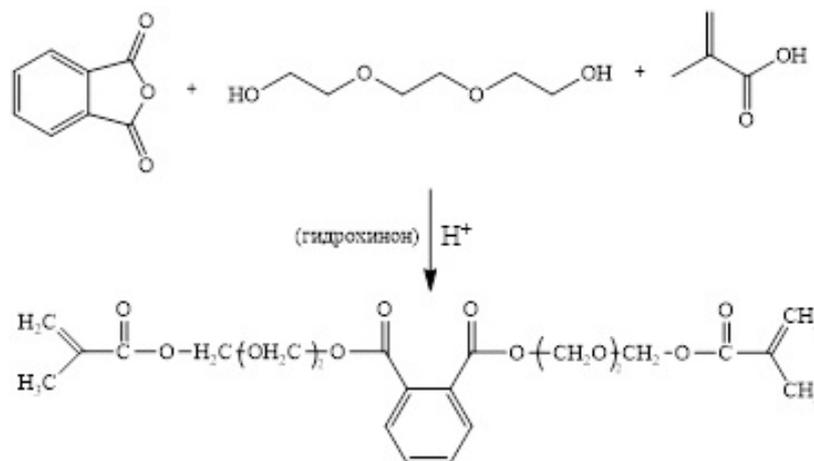


Схема 1. Конденсационная теломеризация фталевого ангидрида, триэтиленгликоля и метакриловой кислоты

Главной из них является воспроизводимость результатов и, как следствие, стабильность свойств полимерных материалов, что связано с возможностью образования трехмерных сшитых структур. В связи с чем, первым этапом настоящей работы был подбор оптимальных условий реакции и катализатора.

В качестве катализатора были выбраны серная кислота и *p*-толуолсульфоокислота, а выбор подходящих условий синтеза (температуры и продолжительности процесса) обусловлен уменьшением вероятности полимеризации метакриловых групп. Реакцию осуществляли при мольном соотношении фталевый ангидрид:триэтиленгликоль:метакриловая кислота = 1:2:2,2 в присутствии гидрохинона (1,35 масс.% от МАК) в среде кипящего толуола в течение 8 часов.

В качестве образца сравнения использовали промышленную смолу МГФ-9. Из данных высокоэффективной жидкостной хроматографии следует, что количество остаточного толуола в

Реакцию проводили при температуре 110 °С в течение 8 часов. После завершения реакции смесь промывали 10% раствором NaCl, нейтрализовывали 10% раствором NaCl, содержащим 5% карбоната натрия и окончательно промывали 5% раствором NaCl. Раствор эфира в толуоле, сушили безводным сульфатом натрия, взятым в количестве 50 г, а затем отгоняли на роторном испарителе.

Методы анализа. Для идентификации получаемых веществ применялся метод ^1H -ЯМР спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). ^1H -ЯМР спектры снимали на спектрометре «NMReady-60PRO», рабочая частота которого составляет 60 МГц. ВЭЖХ проводили на приборе Shimadzu LabSolutions Multi-Chromatogram.

Обсуждение результатов

Синтез олигоэфиракрилов известен уже давно (схема (1)), но до сих пор остается ряд нерешенных проблем.

смолах, полученных в присутствии серной кислоты и *p*-толуолсульфоокислоты составляет 1,73% и 1,61% соответственно, в то время как содержание данного растворителя в образце сравнения составляет 7,83%.

Из данных ^1H -спектроскопии (рис. 1) следует, что на спектрах присутствуют все сигналы, относящиеся к двойной связи концевой метакриловой группы (5,5-6 м.д.). Сигналы в области 7-7,5 м.д. свидетельствуют о сохранении протонов бензольного кольца фталиевого ангидрида. В свою очередь, пики в области 3,5-4,5 м.д. указывают на наличие триэтиленгликолевых фрагментов в структуре соединения. При этом, в случае использования *p*-толуолсульфоокислоты (рис. 1А) на спектре присутствует пик в области 2,2 м.д., что может указывать на частичное раскрытие двойной связи в метакриловой группе.

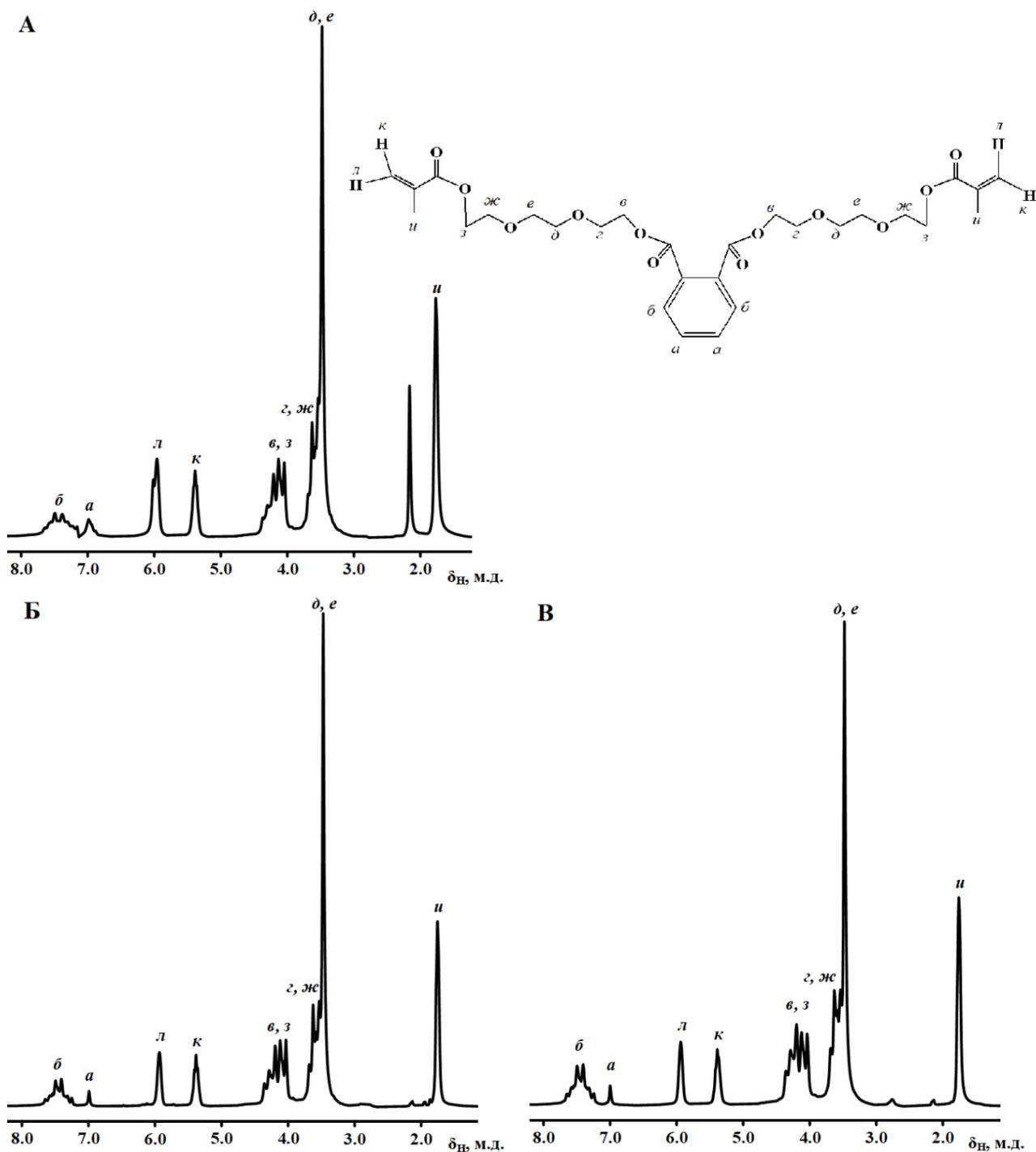


Рис. 1 - ^1H ЯМР спектры олигоэфиракрилатов, полученных при мольном соотношении ФА: ТЭГ:МАК = 1:2:2,2 в присутствии катализатора: А) п-толуолсульфокислоты и Б) серной кислоты; В) образец сравнения – МГФ-9

Таким образом, можно сделать вывод, что синтезированные олигоэфиракрилаты являются аналогами промышленного МГФ-9, а по некоторым характеристикам превосходят его и могут быть использованы для модификации полимерных композиционных материалов.

Список литературы

1. Берлин А.А. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. — М.: Химия, 1983. — 232 с

2. Bratychak M. et al. Chemical modification of polyglycidyl phenolformaldehyde oligomers by methacrylic acid // Chemistry & Chemical Technology. — 2014. — V. 8. — № 2. — P. 157–163.

3. Anisimov Y. A., Danilenko M. A., Anisimov Y. N. Copolymerization of modified oligoesteracrylates with oligomeric butadiene rubber // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2013. — V. 86. — № 2. — С. 289-292.

УДК 691.175.2

Родникова И.С., Теплов А.А., Белоусов С.И., Новокшонова Л.А., Заболотнов А.С.

КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ (Al-Fe-Cu)

Родникова Ирина Сергеевна, студент 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: moorge5157@mail.ru

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

Теплов Алексей Аркадьевич*, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник;

Белоусов Сергей Иванович*, к.х.н., ведущий научный сотрудник.

*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия.

Новокшонова Людмила Александровна**, д.х.н., зав. лабораторией каталитической полимеризации на твердых поверхностях;

Заболотнов Александр Сергеевич**, к.х.н., младший научный сотрудник.

**ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия.

Приготовлены композиты, в которых в качестве матрицы использовался сверхвысокомолекулярный полиэтилен, а в качестве наполнителя – порошок квазикристалла Al-Fe-Cu с концентрацией 5 масс. %. Методом инфракрасной спектроскопии проведен структурный анализ полученного композита. Проведены механические испытания на растяжение.

Ключевые слова: композит, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, квазикристалл, инситу.

COMPOSITE MATERIAL BASED ON ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE AND QUASICRYSTALLINE FILLER (AL-FE-CU)

Rodnikova I.S, Teplov A.A.*, Belousov S. I.*, Zabolotnov A.S.**

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

*National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia.

**Semenov Institute of Chemical Physics of RAS, Moscow, Russia.

Composites were prepared in which ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) was used as a matrix, and Al-Fe-Cu quasicrystal powder with a concentration of 5 wt. % was used as a filler. The structural analysis of the resulting composite was performed by infrared spectroscopy. Mechanical tensile tests were performed.

Keywords: composite, ultra-high molecular weight polyethylene, quasicrystal, uhmwpe, composites, in-situ.

Композиты, в которых в качестве матрицы используются полимеры, привлекательны благодаря высокой химической стойкости, хорошим прочностным характеристикам, легкости, низкому коэффициенту трения и высокой износостойкости, свойственным полимерам.

Актуальной является задача получения антифрикционных композитов с высокими прочностью, модулем упругости, износостойкостью и технологичностью на основе полимерных матриц, которые могут найти свое применение при изготовлении деталей, используемых в узлах трения. Перспективным материалом в качестве матрицы полимерных композитов являются сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) благодаря своим уникальным сочетанием высоких физико-химических и механических характеристик.

Твердые наполнители, такие как мел, асбест, повышают стойкость полимера к абразивному износу, однако большинство высокодисперсных наполнителей повышают коэффициент трения полимера. Поэтому для антифрикционных применений целесообразно использовать дисперсные наполнители с низким коэффициентом трения. К ним относятся порошки графита, дисульфида молибдена, бронзы, некоторых селенидов и йодидов металлов [1]. Кроме

вышеперечисленных наполнителей полимеров в последнее время особый интерес вызывают порошки квазикристаллических сплавов на основе алюминия. Группа квазикристаллических сплавов на основе алюминия является перспективной для возможных практических применений, так как данные материалы недорогие, нетоксичные и биосовместимы, а также обладают уникальным набором свойств.

Среди свойств, которыми обладают квазикристаллы, с практической точки зрения можно выделить следующие: высокая твердость и износостойкость, низкая поверхностная энергия, низкий коэффициент трения, значительная радиационная и коррозионная стойкость, низкая электрическая проводимость и теплопроводность, необычные оптические свойства. Так, квазикристаллы весьма перспективны для использования в композитах в качестве упрочняющей фазы.

В области разработки, исследования и промышленного применения полимерных композитных материалов триботехнического назначения российскими и зарубежными специалистами проведено большое количество исследований [2-4].

Полученные в результате вышеперечисленных исследований экспериментальные данные, а также разнообразие наполнителей полимерных матриц и способов модификации полимеров не позволяют на сегодняшний день опередить общую технологию изготовления полимерных композитов с заданными свойствами. Во многих случаях непреодолимым недостатком является недостаточно сильная адгезия между наполнителем и матрицей. Это снижает механические и трибологические характеристики композитов в силу зарождения трещин в местах непрочного контакта наполнителя с матрицей или даже выкрашивания частиц наполнителя при трении, что приводит к сильному абразивному износу композита. Другое явление, не позволяющее реализовать потенциально возможные преимущества композитов на основе полимеров, заключается в агломерации частиц наполнителей, снижающей число активных центров. Отсюда следует необходимость продолжения исследований в области разработки технологии получения полимерматричных композитных материалов. Целью представленной работы является разработка технологии изготовления антифрикционных композитных материалов на основе полимеров СВМПЭ и квазикристаллического наполнителя и изучения их свойств с целью исследования целесообразности применения полученных материалов для триботехнических назначений.

Равномерное распределение наполнителя в матрице СВМПЭ достаточно сложная задача (полимер плавится, но не течет), поэтому обычными методами смешения достичь равномерно распределения наполнителя в матрице СВМПЭ практически невозможно. Альтернативным методом получения композитов на основе СВМПЭ является метод полимеризационного наполнения (полимеризация *in-situ*). Суть метода заключается в том, что на порошок предварительного прогретого наполнителя наносятся компоненты металлоорганического катализатора на основе тетраоксида ванадия (VCl_4) в газовой фазе и при последующей полимеризации этилена получаемый сверхвысокомолекулярный полиэтилен образуется непосредственно на частицах наполнителя в виде равномерного полимерного покрытия, что в конечном итоге способствует равномерному распределению любого количества наполнителя в матрице СВМПЭ [5-7]. При этом методе зарождение и формирование полимерного слоя на поверхности твердых частиц наполнителя и наличие химической связи между наполнителем и полимерной матрицей создают условия для улучшения прочностных и трибологических свойств композиционных материалов [8].

Порошок композиционного материала с содержанием 5 масс. % Qc был получен вышеописанным методом в ФИЦХФ РАН им. Н.Н. Семенова. Катализатор хемосорбировался на поверхности наполнителя в количестве 0,9 масс. %, что было дополнительно исследовано на установке

под название «весы макбена». Излишки физически сорбированного катализатора с поверхности наполнителя удалялись путем вакуумирования с дополнительным прогревом до 160 °С. Синтез композиционного материала проводили в среде промышленного углеводородного растворителя Нефраса П-1. Давление этилена составляло 4 атм., температура синтеза 40 °С. Порошок композиционного материала дважды промывался водно-спиртовой смесью и сушился при температуре 70 °С.

Процесс получения прессованных образцов композитов состоял в следующем: порошок композита СВМПЭ+5масс. % Qc подвергался прессованию на гидравлическом прессе при температуре выше температуры плавления полимера, затем пресс-форму было необходимо охладить до 100 °С без снятия давления (условия прессования: температура -180 °С, давление - 200-220 кгс/см², время охлаждения пластин под давлением 20 мин.). Образцы были изготовлены в форме дисков диаметром 50 мм и толщиной 2 мм и квадратных пластин 80x80 мм такой же толщины. Образец в форме диска представлен на рисунке 1.

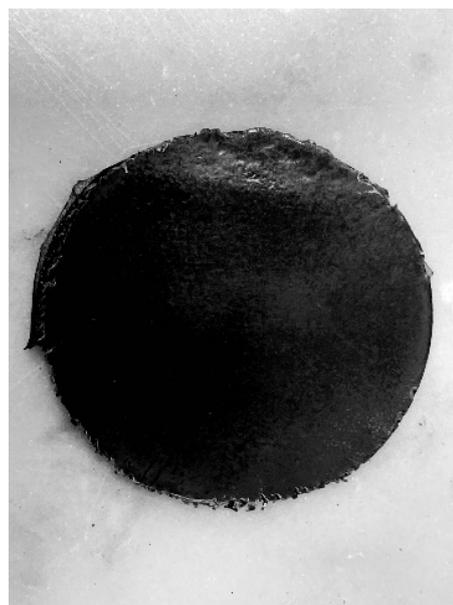


Рис. 1. Приготовленный образец СВМПЭ + 5 масс. % Qc

После получения образцов были произведены механические испытания на разрыв, а также исследование образцов методом ИК-спектроскопии.

Механические испытания были проведены с помощью разрывной машины Instron 5965. Для испытаний из пластин были вырублены образцы в форме двухсторонних лопаток с длиной рабочей части 10 мм. Испытания были проведены в режиме постоянной скорости движения зажимов (1 мм/мин) при непрерывной фиксации деформации и нагрузки на образце вплоть до разрыва. Испытания проводились при различных температурах: 24, 50, 80, 110, 125 °С. Результаты испытаний представлены на рисунке 2.

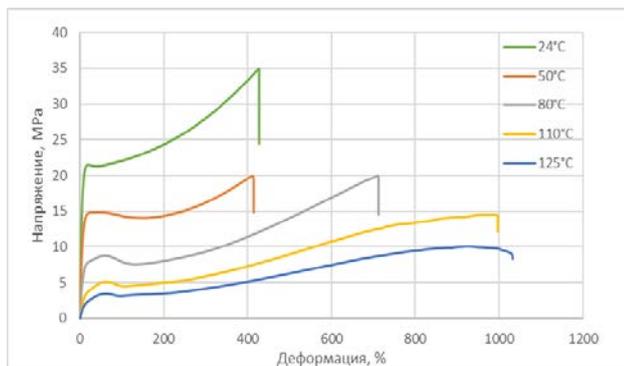


Рис. 2. Нагрузочная кривая для образца композита СВМПЭ с 5 масс. % Qc при различной температуре

В таблице 1 приведены данные механических испытаний (при комнатной температуре) на разрыв образцов на основе СВМПЭ и различным содержанием квазикристаллического наполнителя. Данные о СВМПЭ и СВМПЭ+1 об. % Qc были взяты для сравнения из работы [2], где образцы композитов были приготовлены смешением компонентов с последующим горячим прессованием.

Таблица 1. Механические свойства образцов

Образец	E, МПа	σ_B , МПа	ϵ_R , %
СВМПЭ	404	19	235 ± 68
СВМПЭ+1 об.% (4.5 мас.%) Qc [2]	412	21	215 ± 31
СВМПЭ + 5 масс.% Qc	417	35	427

Из таблицы 1 видно, что модуль упругости Юнга E практически не изменился, относительное удлинение ϵ_R образца увеличилось практически в 2 раза, предел прочности σ_B увеличился практически в 2 раза по сравнению с ненаполненным СВМПЭ и в 1,5 раза по сравнению с СВМПЭ+ 1 об. % Qc [2].

Структурный анализ полученного композита был проведен методом ИК-спектроскопии. Исследование было проведено на аппарате «Спектрометр ИК-Фурье Nicolet i55». Во время исследования были сняты следующие спектры, полученные методом отражения: чистый СВМПЭ и СВМПЭ+ 5 масс. % Qc. Полученные спектры представлены на рисунке 3.

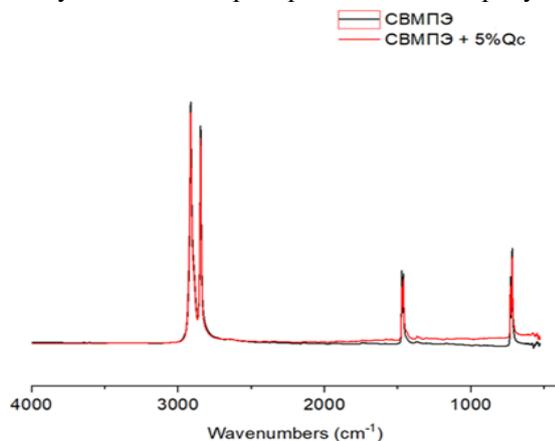


Рис. 3. ИК-спектры образцов

Анализ спектров, представленных на рисунке 3, показал, что в процессе получения композитов не

образуется новых соединений, а наклон кривой (от 1500 до 500 см⁻¹) характеризует присутствие квазикристаллов.

Заключение

1. СВМПЭ является перспективным материалом в качестве матрицы полимерных композитов, так как обладает комплексом физико-механических и технологических свойств, обеспечивающих получение полимерных композиционных материалов с высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения.

2. Введение в полимерную матрицу такого наполнителя как квазикристаллический порошок обеспечивает значительное повышение механических свойств полимерных композитных материалов (ПКМ).

3. Получение композитов на основе СВМПЭ с добавлением квазикристаллического наполнителя методом полимеризационного наполнения позволяет добиться более равномерного распределения квазикристаллического порошка в объеме полимера, что приводит к улучшению механических свойств ПКМ.

Список литературы

1. Полимерные композиции с антифрикционными свойствами [Электронный ресурс]. — Режим <http://p-km.ru/polimernye-kompozicii-s-antifrikcionnymi-svoystvami.html> (дата обращения: 18.05.20).
2. Цетлин М.Б., Теплов А.А., Белоусов С.И., Чвалун С.Н., Головкова Е.А. Влияние квазикристаллического наполнителя на трибологические свойства композита на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. — 2015. — № 10. — С.77.
3. Медведева Е. В., Чердынцев В. В. Структура содержащих неравноосные неорганические включения полимерных композиционных материалов // Современные проблемы науки и образования. — 2013. — № 5. — С. 116-116.
4. Машков Ю.К. Трибофизика металлов и полимеров: монография. — Омск: Изд-во ОмГТУ, 2013. — 240 с.
5. Новокшопова Л.А. Каталитическая полимеризация на твердых поверхностях как метод введения наполнителей в полиолефины / Новокшопова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолекулярные соединения. — 1994. — № 4 (36) . — С. 629-639.
6. Заболотнов А.С., Бревнов П.Н., Акульшин В.В., Новокшопова Л.А., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Назаров В.Г. Износостойкость композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наполнителями разного типа // Все материалы. Энциклопедический справочник. — 2017. — № 12. — С. 13-19.
7. Дьячковский Ф.С., Новокшопова Л.А. Синтез и свойства полимеризационно-наполненных полиолефинов // Успехи химии. — 1984. — №2 (53). — С. 200-207.
8. Бондалетова Л. И. , Бондалетов В. Г. Полимерные композиционные материалы / — Томск: Изд-во ТПУ, 2013. — 118с.

УДК: 535.3+535.5+535.8

Соломатин А.С., Панкрушина А.В., Царева Е.В., Машченко В.И., Ермакова М.В.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ЛИНЗЫ И СВЕТОФИЛЬТРЫ

Соломатин Алексей Сергеевич, д.т.н., профессор кафедры информатики и компьютерного проектирования, e-mail: Sotrudnica_UNC@mail.ru;

Панкрушина Алла Вадимовна, к.т.н., доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования;

Царева Елена Владимировна, к.т.н., доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; Российский Химико-Технологический Университет им.Д.И. Менделеева, Москва, Россия; 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

Машченко 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.

Ермакова Мария Вадимовна магистрант факультета Инженерная Академия Российского Университета Дружбы Народов.

Разработаны светофильтрующие многоцветные и фокусирующие матричные оптические элементы из жидкокристаллических композитов на основе 4-циано-4-октилосидифенила и боросилоксановых гелей. Предложены оригинальные оптические конструкции. Показана их актуальность в качестве элементной базы оптоэлектронных средств.

Ключевые слова: оптическая анизотропия, линзы, светофильтры, боросилоксановые гели, жидкокристаллические композиты.

LIQUID CRYSTAL COMPOSITE LENSES AND LIGHT FILTERS

Solomatina A.S., Pankrushina A.V., Tsareva E.V., Mashchenko V.I.*, Ermakova M.V.*

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

Light filtering multi-color and focusing matrix optical elements made of liquid crystal composites based on 4-cyano-4-octyloxidiphenyl and borosiloxane gels have been developed. Original optical designs are proposed. Their relevance as an element base of optoelectronic devices is shown.

Keywords: optical anisotropy, lenses, light filters, borosiloxane gels, liquid crystal composites.

Введение

На основе нематических жидких кристаллов (ЖК) и ЖК-композитов в данной работе, являющейся продолжением [1-3], в качестве фокусирующего элемента видеосистемы предложены линзы [2,4], в том числе новые, аналогичные цилиндрическим стеклянным линзам. Показаны преимущества матрицы линз ЖК при регулировании угла обзора видеосистемы. Предложена многоцветная (RGB) съемка на каждом приемном элементе благодаря оригинальным нематическим [5] ЖК светофильтрам. Предложены отражающие (зеркальные) линзы ЖК. Определены их характеристики.

Светофильтры

На основе слоев ЖК в данной работе показаны возможные светофильтры RGB цветов, то есть трехцветные. На рисунках 1 и 2 приведены их кривые пропускания, для этих примеров рассмотрена ячейка нематического ЖК с планарной ориентацией, с показателем преломления обыкновенным $n_o=1.5$ и показателем преломления необыкновенным $n_e=1.65$,

при плоскости ориентации директора ЖК на 45° к поляризатору. Длина волны в RGB: красный $\lambda=650$ нм; зеленый $\lambda=530$ нм; синий $\lambda=460$ нм.

В скрещенных поляроидах

Как показано на рисунке 1, ячейка ЖК с толщиной слоя ЖК $L=19.7$ мкм обеспечивает распределение пропускания от длины волны, соответствующее светофильтру на три RGB цвета. Светофильтр имеет максимумы пропускания красный на 657 нм, зеленый на 537 нм, синий на 454 нм. Таким образом, профильтрованный свет может поступать сразу на три фотоприемных элемента, соответствующих цветам RGB.

В параллельных поляроидах

Как показано на рисунке 2, ячейка ЖК с толщиной слоя ЖК $L=21.45$ мкм обеспечивает распределение пропускания от длины волны, соответствующее светофильтру на три RGB цвета. Светофильтр имеет максимумы пропускания красный на 643 нм, зеленый на 537 нм, синий на 460 нм. Осталось световой поток разделить по цветам и сфокусировать на фотоприемных элементах.

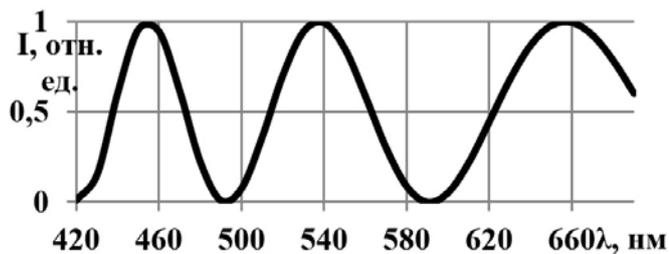


Рис.1. Распределение интенсивности пропускания нормально падающего луча света от длины волны. Скрещенные поляроиды. Толщина слоя ЖК 19,7 мкм (слева)

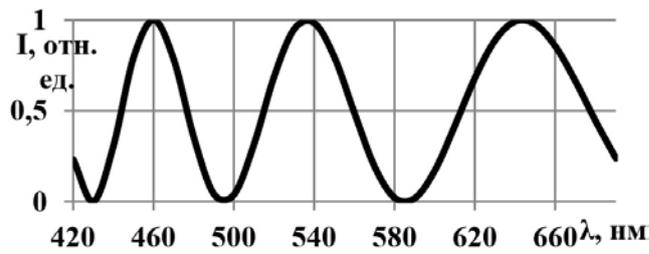


Рис.2. Распределение интенсивности пропускания нормально падающего луча света от длины волны. Параллельные поляроиды. Толщина слоя ЖК 21,45 мкм (справа)

Изготовив матрицу с прямоугольными отверстиями (порами матрицы, имеющими форму параллелепипеда), можно разместить в них предназначенную для поляризованного света линзу ЖК (рис.3), которая хорошо сочетается со светофильтрами (рис.1, рис.2). Линза ЖК представляет собой слой нематического ЖК, ориентированный у длинных (боковых) сторон параллелепипеда нанесенным слоем ориентанта (ориентирующего покрытия). Принципиально линза сходна с описанной в [1] - луч света формирует приведенный в [1] фронт волны. Разница в том, что в [1] рассмотрена линза для неполяризованного света, а в данной работе линза (рис.3) для поляризованного света, падающего по нормали, в плоскости поляризации которого - плоскость ориентации директора ЖК, определяемая углами ориентации ЖК на боковой поверхности. Воображаемая плоскость

симметрии линзы расположена посередине параллелепипеда. Она перпендикулярна плоскости поляризации (и плоскости ориентации директора ЖК). Светофильтры (рис.1, рис.2) пропускают поляризованный свет и ставятся соответственно линзе.

Свойства сфокусированных оптических пучков рассмотрены, например, в [6]. Нормально падающий луч света сфокусируется так же, как в стеклянной цилиндрической линзе. Будет сформирована нитевидная фокусная область, лежащая в воображаемом продолжении плоскости симметрии линзы (рис.3) на фокусном расстоянии (рис.4). Соотношения между фокусными расстояниями F , радиусом (полушириной) линзы (параллелепипедообразной поры) R и толщиной слоя жидкого кристалла L такие же, как в [1].

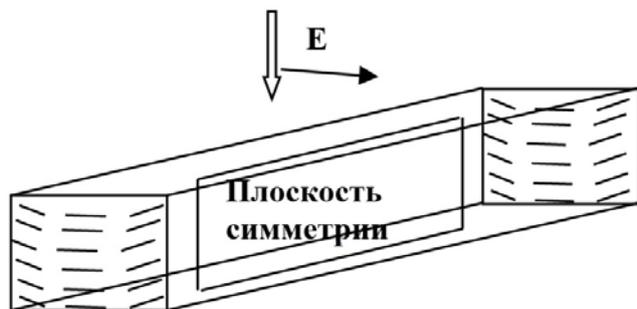


Рис.3. Линза ЖК. Оптически аналогична стеклянной цилиндрической линзе с плоскостью симметрии, перпендикулярной плоскости поляризации падающего луча (слева)

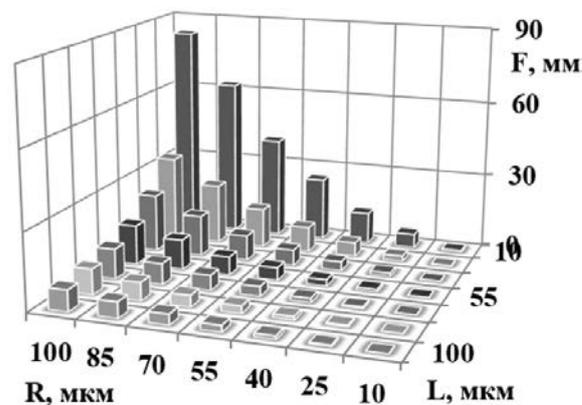


Рис.4. Фокусные расстояния F в зависимости от полуширины R и толщины L слоя ЖК линзы (справа)

Фотоэлементы RGB

При размещении линзы (рис.3) последовательно со светофильтром (рис.1, рис.2) формируется нитевидная фокусная область. В ней можно разместить длинный узкий фотоприемный элемент. Поскольку ЖК обладают неодинаковыми оптическими свойствами и следующими из них фокусными расстояниями для различных длин волны, то прошедшие светофильтр и линзу три RGB луча сфокусируются в трех несовпадающих нитевидных фокусных областях. Это позволяет разместить отдельно три фотоприемника и принимать три цветовых сигнала на одну пару светофильтр-линза,

притом строго от одной и той же исходной точки (источника света) благодаря узкому угловому диапазону вышеописанной линзы ЖК. К тому же диафрагмирование можно обеспечить глубиной поры матрицы.

Отражающие (зеркальные) линзы ЖК

Разместив зеркало позади слоя ЖК (позади линзы), удвоим ход луча в слое ЖК (линзе). Тогда фокусное расстояние будет соответствовать вдвое большей толщине слоя ЖК (рис.4). Фотоприемники в таком случае располагаются перед линзой, но между светофильтрами и линзой.

Перенастройка параметров светофильтров и линз, выполненных из ЖК-композитных материалов

К долговременному фиксированию полученных микроструктур- кристаллизации ЖК, с размерами от долей до десятков микрон, приводит резкое охлаждение ориентированных ЖК-композитов 4-циано-4-октилоксидифенил (8ОЦБ) на основе БС-геля ниже температуры плавления. Для формирования линз ЖК перспективно создание микроструктур ЖК в боросилоксановых (БС) [2,3] матрицах с получением микрокапель и микроцилиндров различной геометрии. Электрическим полем они могут быть переориентированы под другое фокусное расстояние [4] при нагревании композитов (требует включения соответствующих элементов в конструкцию) выше температуры плавления 8ОЦБ (выше 55°C).

Светофильтры аналогично могут быть перерегулированы под другой набор полос пропускания (цветов).

Применение в видеосистемах

Вышеописанные перенастраиваемые системы могут быть востребованы для видеосистем с переменной плотностью изображения – концентрацией плотности в приоритетной области за счет снижения в неприоритетной. Изменение плотности изображения достигается за счет изгиба пористой матрицы (пористого листа). При этом изображение строится по принципу один приемный элемент – один пиксель видеокартинки. Изменяются угловые диапазоны, соответствующие пикселям изображения, то есть объект тех же линейных размеров будет отображаться большим или меньшим количеством пикселей. Это актуально для видеосистем, в поле зрения которых временно возникает необходимость уплотнить изображение локального объекта (лицо человека, номер автомобиля). Трехцветные приемные элементы обеспечивают адекватную съемку без искажения цветовосприятия, так как надежно сонаправлены и снимают всеми тремя цветовыми каналами одну и ту же узкую область на поверхности объекта видеосъемки.

Выводы

Разработаны фокусирующие и светофильтрующие элементы, позволяющие управлять распределением светового потока в

различных (по фокусному расстоянию и светофильтрации) режимах, основанные на ориентированных ЖК-композитах 4-циано-4-октилоксидифенил (8ОЦБ) на основе БС-геля. Материалы на базе исследованных ЖК-композитов могут быть использованы в дисплейной технике и оптоэлектронике.

Предложены линзы ЖК, аналогичные цилиндрическим стеклянным линзам. Предложена многоцветная (RGB) съемка на каждом приемном элементе благодаря оригинальным немагическим ЖК светофильтрам. Предложены отражающие (зеркальные) линзы ЖК.

Отмечена перспективность предложенных средств в видеосистемах с переменной плотностью изображения, перераспределяемой по полю зрения видеосистемы.

Список литературы

1. 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.
2. Мащенко В.И., Шашкова Ю.О., Соломатин А.С., Беляев В.В. Особенности формирования микроструктуры жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана // Вестник Московского Государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. – 2017. – №2. – С.34 - 45.
3. Мащенко В.И., Соломатин А.С., Шашкова Ю.О., Беляев В.В. Микроструктуры жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана. Оптические свойства дисперсной жидкокристаллической структуры на их основе // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. – 2017. – № 3. – С.97 – 107. DOI: 10.18384/2310-7251-2017-3-97-107
4. Невская Г.Е., Томилин М.Г. Адаптивные линзы на основе жидких кристаллов // Оптический журнал. – 2008. – Т.75. – №9. – С.35-48.
5. Коншина Е.А. Оптика жидкокристаллических сред. – СПб: СПб НИУ ИТМО, 2012. – 99 с.
6. Смирнов С.А. Свойства сфокусированных оптических пучков: учеб. пособие. – СПб: НИУ ИТМО, 2012. – 123 с.

УДК: 535.3+535.5+535.8

Соломатин А.С., Панкрушина А.В., Царева Е.В., Мащенко В.И., Ермакова М.В.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПЕРЕНАСТРАИВАЕМЫЕ ДИФРАКЦИОННО-ФОКУСИРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Соломатин Алексей Сергеевич, д.т.н., профессор кафедры информатики и компьютерного проектирования, e-mail: Sotrudnica_UNC@mail.ru;

Панкрушина Алла Вадимовна, к.т.н., доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования;

Царева Елена Владимировна, к.т.н., доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; Российский химико-технологический Университет им.Д.И. Менделеева, Москва, Россия; 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

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.

Ермакова Мария Вадимовна магистрант факультета Инженерная академия Российского университета Дружбы народов.

Предложено фокусирующе-дифракционное универсальное управляемое устройство на основе концентрически расположенных слоев жидкокристаллических композитов 4-циано-4-октилоксицифенила и боросилоксановых гелей, разделяющее сигнал от расположенных на оптической оси устройства точечных источников света, переключаясь между источниками, находящимися на различном расстоянии, с помощью управляемой зонной пластинки Френеля. Предложены конструктивные решения дисплея, позволяющие создать гибкий (сворачиваемый в рулон) дисплей.

Ключевые слова: оптическая анизотропия, зонная пластинка, боросилоксановые гели, жидкокристаллические композиты.

RE-CONFIGURABLE LIQUID-CRYSTAL COMPOSITE DIFFRACTIVE-FOCUSING ELEMENTS

Solomatina A.S., Pankrushina A.V., Tsareva E.V., Mashchenko V.I.*, Ermakova M.V.*

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 focusing-diffraction universal controlled device based on concentric layers of liquid crystal composites of 4-cyano-4-octyloxydiphenyl and borosiloxane gels is proposed, which separately receives a signal from point light sources located on the optical axis of the device, switching between sources located at different distances using a controlled Fresnel zone plate. The design solutions of the display that allow creating a flexible (collapsible) display are proposed.

Keywords: optical anisotropy, zone plate, borosiloxane gels, liquid crystal composites.

Введение

Актуально совмещение жидкокристаллических (ЖК) фокусирующих (линзы [1]) оптических средств с возможностью определять дистанцию до объекта съемки с высокой точностью. В данной работе предложен переключаемый от использования как линза к использованию как зонная пластинка Френеля [2] управляемый [3] (в ограниченном диапазоне фокусных расстояний) дифракционно-фокусирующий элемент. Время переключения [4] сопоставимо с частотой смены видеок кадров. Для регулировки в более широких пределах, предложено использование ЖК-композитов [5,6].

Зонная пластинка Френеля

Оптический ЖК элемент в виде концентрических колец (полос) с индивидуальным для каждой концентрической полосы (кольца) ориентационным распределением директора ЖК, обусловленным как влиянием ориентирующего покрытия – приповерхностным ориентационным углом (полярным и азимутальным), так и ориентирующим (управляющим) электрическим полем прозрачных

электродов на поверхностях, может выполнять функции, в зависимости от совокупности ориентационно-оптических свойств всех его концентрических составляющих, либо линзы – рассеивающей или собирающей, либо зонной пластинки Френеля.

Фазовая задержка Φ изменяется между смежными концентрическими структурами с малым шагом, образуя – в случае линзы – параболическую зависимость от радиуса. Если Φ возрастает (в направлении от центра), линза- рассеивающая (аналогична сферической стеклянной рассеивающей линзе), а если Φ убывает, линза- собирающая [1,3].

Для зонной пластинки Френеля (рис.1): если открыты, начиная с центрального концентрического элемента, четные кольца (так называемые зоны) и при этом все нечетные зоны (m -й зоны Френеля радиус $r_m = \sqrt{m \frac{ab}{a+b} \lambda}$) закрыты, то от источника (точка А на рисунке 1) до точки В (фотоприемник на рисунке 1) дойдет вдвое больше света, чем без зонной пластинки. Использование управляемых ЖК

структур позволяет адаптировать концентрическую систему к какой-либо выбранной длине волны и при этом увеличить в четыре раза освещенность точки В. Для этого следует луч, падающий на «закрытые» зоны, не поглощать (что подразумевалось, говоря, что эти зоны закрыты), а пропускать с изменением фазы на обратную. В таком случае говорят, что для четных и нечетных зон на половину длины волны различается их оптическая толщина.

Для адаптации к выбранной в пределах широкого диапазона волн длине волны, каждая зона Френеля должна состоять из многочисленных концентрических структур, тогда можно, регулируя их оптико-ориентационные свойства (управляя ориентацией ЖК полем) также и настраивать зонную пластинку на выбранную дистанцию до точечного источника даже в том случае, если до него относительно недалеко.

Фотоприемник в точке В на рисунке 1, очевидно, в фокусе собирающей ЖК линзы и принимает коллимированный световой поток (параллельный оси линзы – прямой АВ). Переключаясь в режим зонной пластинки, принимается сигнал от точечного источника в точке А, находящегося на оптической оси устройства на заданном расстоянии.

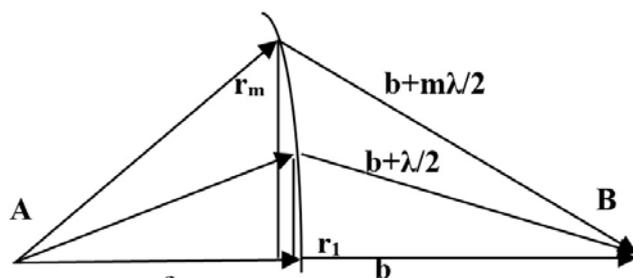


Рис.1. Зоны Френеля. Снизу (радиусом r_1) центральная зона Френеля. Сверху (при $m=2$) следующая за ней зона Френеля радиусом r_2

При манипулировании ультрамелкими частицами, определив расстояние, фокусируют луч света и захватывают частицу в фокус, после чего, изменяя фокусное расстояние линзы ЖК, перемещают ее. Определение дистанции до частицы осуществляется с помощью френелевской дифракции на той длине волны, на которой частица является светорассеивающей. Получив четкий сигнал от частицы – точечного источника рассеянного света, переходят к манипулированию. Предложенная система успешно применима и в том случае, если частица загорожена ненужными частицами (другого сорта) на оси системы. Таким образом, предложенная система перспективна в оптическом манипулировании ультрамелкими частицами.

Поскольку при управлении полем фазовая задержка слоя ЖК меняется (у тонкого, быстро перестраиваемого слоя) на ограниченную величину,

то имеет смысл поверх ячейки ЖК, управляемой полем, расположить слой ЖК-композита с фиксированной величиной фазовой задержки. Однако по мере необходимости ориентированные ЖК-композиты 4-циано-4-октилоксицианил (8ОЦБ) на основе боросилоксанового (БС) геля [5,6] могут быть переориентированы [3] электрическим полем при нагревании композитов (требует включения соответствующих элементов в конструкцию) выше температуры плавления 8ОЦБ (выше 55°C). Резкое охлаждение ниже температуры плавления приводит к кристаллизации ЖК и к долговременному фиксированию полученных микроструктур, с размерами от долей до десятков микрон. Таким образом, перефокусирование устройства медленное (нагрев – охлаждение) при больших изменениях (между серией циклов использования устройства) и быстрое (электрическое поле) при малых изменениях фокусировки.

Гибкий дисплей

Актуален для малоразмерных носимых средств большой дисплей, сворачивающийся в носимые габариты. В зависимости от степени разворачивания, экран может использоваться полностью или частично (в условиях, резко ограничивающих допустимые габариты). Для уменьшения световых потерь удобно использовать комбинацию трех энергоэффективных источников необходимых цветов.

Трехлучевой цветоделитель (рис.2) использует призму, углы падения лучей на пиксели (обычно предусмотрен узкий угловой диапазон), зависящие от угла падения исходного луча на призму, который должен лежать в узком угловом диапазоне. На рисунке 3 предложен гибкий экран, удовлетворяющий этому условию.

Лучи света проходят (рис.3) от источников света между поверхностью с цветоделительными элементами и поверхности с зеркальным покрытием. Свет попадает частично на цветоделители элементов и поглощается, а частично на зеркальную поверхность, и отражается, снова проходя между поверхностью зеркальной и поверхностью с элементами. Часть света попадает на цветоделители, а часть снова отражается. Таким образом, свет от одного блока RGB источников постепенно выходит через цветоделители элементов и освещенность от данного источника в удаленной от него части дисплея снижается.

Поэтому блоки RGB источников ставятся с таким интервалом, чтобы равномерно освещать дисплей. Чем меньше интервалы, тем более равномерно дисплей будет освещен. Свет падает на цветоделители (рис.2) в пределах такого углового диапазона, что после прохождения через призму поступает в пиксели в пределах допустимого углового диапазона пикселей.

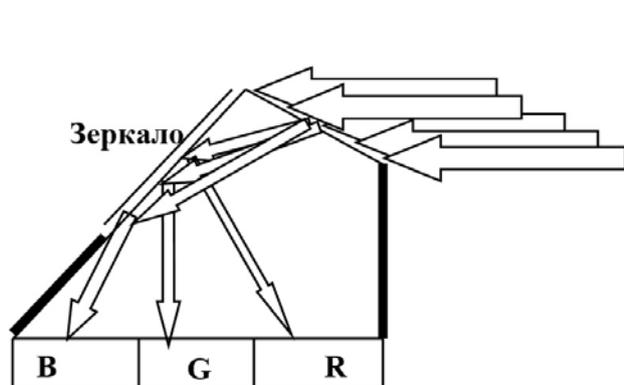


Рис.2. Цветоделитель призматический, распределяющий входной поток из смеси RGB лучей на три выходных, пересекающих нижнюю (выходную) поверхность призмы на соответствующих участках, где расположены пиксели тех же цветов (слева)



Рис.3. Гибкий экран. Свет распространяется в узком канале между зеркальной задней поверхностью и пикселями (точнее, цветоделительными призмами) (справа)

Выводы

Предложено фокусирующе-дифракционное универсальное управляемое ЖК устройство на основе концентрически расположенных ЖК слоев, позволяющее: раздельно принимать сигнал от расположенного на оптической оси устройства источника света, переключаясь между источниками, находящимися на различном расстоянии, с помощью управляемой зонной пластинки Френеля; раздельно принимать сигнал от точечных источников с помощью дифракционной ЖК структуры, а остальные сигналы (световые потоки) с помощью ЖК линзы с регулируемыми характеристиками (собирающая или рассеивающая), с регулируемым фокусным расстоянием. Предложена управляемая ЖК структура, решающая вышеперечисленные задачи и при этом переключаемая со скоростью смены кадров в быстродействующих ЖК оптических системах, то есть позволяющая выполнять одновременно (квазиодновременно) видеосъемку с несколькими разными фокусными расстояниями (на несколько разных фотоприемников на одной оптической оси) как близких, так и удаленных объектов и, кроме того, принимать сигнал от точечных источников на разных расстояниях на оптической оси; решающая проблемы манипулирования ультрамелкими частицами лучом света и обратной связи – информации об их положении. Предложены в конструкции дисплея цветоделительные призмы для блока из трех пикселей, показана их совместимость с гибким дисплеем.

Список литературы

1. 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.
2. Ландсберг Г.С. Оптика: учеб. пособие. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1957. – 759с.
3. Невская Г.Е., Томилин М.Г. Адаптивные линзы на основе жидких кристаллов. // Оптический журнал. – 2008. – Т.75. – №9. – С.35-48.
4. Коншина Е.А. Оптика жидкокристаллических сред. – СПб: СПб НИУ ИТМО, 2012. – 99 с.
5. Машенко В.И., Шашкова Ю.О., Соломатин А.С., Беляев В.В. Особенности формирования микроструктуры жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана // Вестник Московского Государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. – 2017. – №2. – С.34 - 45.
6. Машенко В.И., Соломатин А.С., Шашкова Ю.О., Беляев В.В. Микроструктуры жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана. Оптические свойства дисперсной жидкокристаллической структуры на их основе // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. – 2017. – № 3. – С.97-107. DOI: 10.18384/2310-7251-2017-3-97-107

УДК: 535.3+535.5+535.8

Соломатин А.С., Панкрушина А.В., Царева Е.В., Мащенко В.И., Ермакова М.В.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПЕРЕНАСТРАИВАЕМЫЕ СВЕТООРИЕНТИРУЕМЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Соломатин Алексей Сергеевич, д.т.н., профессор кафедры информатики и компьютерного проектирования, e-mail: Sotrudnica_UNC@mail.ru;

Панкрушина Алла Вадимовна, к.т.н., доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования;

Царева Елена Владимировна, к.т.н., доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования;

Российский Химико-Технологический Университет им.Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

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

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.

Ермакова Мария Вадимовна магистрант факультета Инженерная академия Российского университета Дружбы народов.

Предложен комплекс из жидкокристаллических композитов 4-циано-4-октилоксибифенила и боросилоксановых гелей и светоориентируемого слоя нематического жидкого кристалла, который с одной стороны ограничен поверхностью с покрытием, задающим приповерхностный угол наклона директора. Ориентация слоя регулируется в пределах от переориентированной под внешним влиянием до однородной заранее заданной. Рассмотрены перспективные приложения новых комплексных структур.

Ключевые слова: оптическая анизотропия, светоориентируемые, боросилоксановые гели, жидкокристаллические композиты.

LIQUID CRYSTAL COMPOSITE RECONFIGURABLE LIGHT-ORIENTED ELEMENTS

Solomatina A.S., Pankrushina A.V., Tsareva E.V., Mashchenko V.I.*, Ermakova M.V.*

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

The complex composites of liquid crystal 4-cyano-4-octyloxybiphenyl and borosilicate gels and setorientation layer of a nematic liquid crystal, which is restricted on one side surface with a coating that defines the surface angle of the Director. The orientation of the layer is adjusted in the range from reoriented under external influence to a uniform preset. Prospective applications of new complex structures are considered.

Keywords: optical anisotropy, light-oriented, borosiloxane gels, liquid crystal composites.

Введение

В данной работе, являющейся продолжением [1-4], предложено комплексное использование управляемых полей жидкокристаллических (ЖК) композитных материалов и ЖК светоориентируемых. Управление ориентацией мелких частиц достаточно освоено с помощью воздействия луча света (в том числе инфракрасного). Изучен механизм их ориентации, в том числе под влиянием электрического поля поляризованного света. Как отмечено в [5], мелкие частицы, при соблюдении ряда условий, ориентируются по электрическому полю луча света и могут вращаться при повороте плоскости поляризации. Для светоориентирования ЖК хорошо известен эффект «гость-хозяин» смесей ЖК с гораздо более длинными светоориентируемыми молекулами и симметричный эффект с тем же названием под воздействием поля [6,7].

Светоориентируемая ячейка ЖК

Длинные (по сравнению с молекулами нематического ЖК) светоориентируемые частицы предлагается добавлять в [1,4]. Под воздействием поляризованного луча, светоориентируемые частицы

придут к положению равновесия с упругими силами окружающего ЖК. Появится ориентационный эффект, подобный эффекту Керра, под действием луча поляризованного света, симметричный эффекту «гость-хозяин». Удобные для формирования в прозрачной среде геометрически упорядоченной системы лучей и регулирования их интенсивности матричные структуры рассмотрены в [1,4] на ЖК-композитной основе. Показана возможность пространственно-временной модуляции света (ПВМС) для светоориентирования на их основе. Можно без ориентации электрическим полем, задав поляризацию луча света перпендикулярно подложке слоя ЖК, ориентировать директор ЖК в плоскости, перпендикулярной подложке, таким образом, как это было бы весьма сложно достигнуть с помощью ориентирующего электрического поля электродов, и, в том числе, линейную зависимость (рис.1) угла наклона директора ЖК от координаты по толщине ячейки.

На рисунке 1 одна сторона ячейки ЖК покрыта ориентантом (другая сторона ячейки покрыта не ориентирующим слоем) и задан приповерхностный угол θ_0 наклона директора ЖК, в той же плоскости

что и поляризация луча (перпендикулярно подложке). Переориентируясь в луче света (с равномерной плотностью потока энергии) до угла θ_{const} , затем до другой стороны, директор ЖК будет однородно ориентирован под углом θ_{const} . Переориентация (разность между θ_0 и θ_{const}) растет с ростом толщины просвеченного слоя и с ростом интенсивности луча (для многих материалов ориентирующий луч инфракрасный).

При использовании матричных [1,4] светорегулирующих структур (с бокового торца слоя ЖК), чем больше рядов матрицы включено на полное пропускание, тем толще просвеченный слой (рис1).

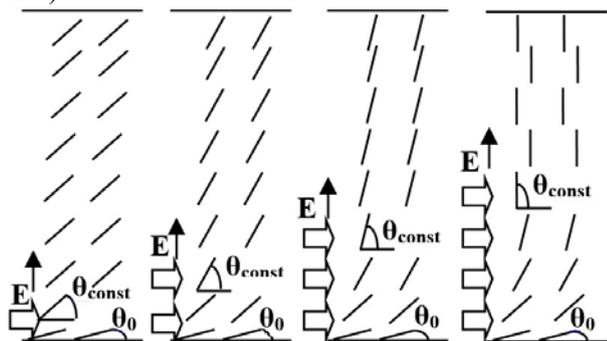


Рис.1. С ростом толщины слоя ЖК, подвергающегося ориентирующему излучению (оптическому или инфракрасному), возрастает разница между приповерхностным углом θ_0 и θ_{const} , который транслируется до другой стороны ячейки

Задав неравномерную (различную в смежных тонких слоях ЖК) интенсивность ориентирующего луча, получим соответствующее (обусловленное равновесием между ориентирующим влиянием луча и упругой реакцией ЖК, окружающего светоориентируемые частицы) ориентационное распределение. В результате будет как бы два слоя (как в двух смежных ячейках ЖК) – один с заданным распределением, другой однородный (с постоянным углом θ_{const}). Это вполне актуально, т.к. две смежные ячейки конструктивно предусмотрены во многих устройствах, например, компенсатор и регулятор пропускания в пикселе ЖК индикатора (дисплея).

В данной работе предлагается еще и третья: слой ориентированного ЖК-композита 4-циано-4-октилоридифенил (8ОЦБ) на основе боросилоксанового (БС) геля [2-4], которые могут быть переориентированы [7] электрическим полем при нагревании композитов (требует включения соответствующих элементов в конструкцию) выше температуры плавления 8ОЦБ (выше 55°C). Резкое охлаждение ниже температуры плавления приводит к кристаллизации ЖК и к долговременному фиксированию полученных микроструктур, с размерами от долей до десятков микрон.

Такое сочетание оптически анизотропных слоев позволяет получить весьма разнообразные оптические свойства. Если в качестве

быстропеременной среды рассматривать тонкий светоориентируемый слой, а в качестве медленно (в дискретные моменты времени) переориентируемого рассматривать ЖК-композит, то в небольшом диапазоне оптических (и емкостных – тоже связанных с ориентацией) свойств переменная составляющая может быть весьма быстродействующая, перспективная для емкостных, дифракционных, фокусирующих элементов, оптических затворов.

Также следует отметить перспективность таких светоориентируемых ЖК структур в качестве светофильтров (в скрещенных или параллельных поляроидах) с быстро регулируемыми в ограниченных пределах и медленно (в дискретные моменты времени) переключаемыми в широком диапазоне спектральными характеристиками. Светоориентируемый слоистый ЖК элемент соответствует трем: регулятор интенсивности, светофильтр на три RGB поддиапазона (сразу для трех фотоэлементов) и линза ЖК[8] с регулируемыми характеристиками – знаком (собирающая/рассеивающая линза) и величиной фокусного расстояния.

Для линзы на рисунке 2 показана система ориентирующей подсветки. Внизу рисунка изображена матрица регуляторов подсветки (ЖК-композитных). Она расположена от линзы на фокусном расстоянии. На рисунке, снизу-вверх, направлен ориентирующий свет (в зависимости от используемых светоориентируемых добавок, он может быть инфракрасный). Его плоскость поляризации для каждой пропускающей луч матричной поры строго по радиусу линзы показана на рисунке 2. Фотоэлемент (заштрихован) находится в центре рисунка 2, в фокусе, в одной плоскости с матрицей (ее светорегулирующие поры расположены вокруг фотоэлемента). Падающий сверху фокусируемый на фотоэлементе свет проходит через слой ЖК и, как и подразумевается для ЖК линзы, собирается в фокусе.

Линза ЖК (ее радиальное сечение) показана на рисунке 3. Одна из сторон ЖК ячейки (линзы ЖК) покрыта ориентантом, задающим постоянный приповерхностный полярный угол – в радиальной плоскости (на рисунке 3 гомеотропная ориентация), другая сторона покрыта неориентирующим слоем. Ориентирующие лучи (инфракрасные) направлены снизу-вверх. Их интенсивность неравномерна (на рисунке 3 это отображено неравным количеством стрелок – лучей).

В радиальном сечении линзы ЖК [7,8], градиент фазовой задержки обусловлен тем, что матрица регуляторов (ЖК-композитных) ориентирующей подсветки задает градиентную интенсивность и соответствующую ориентацию.

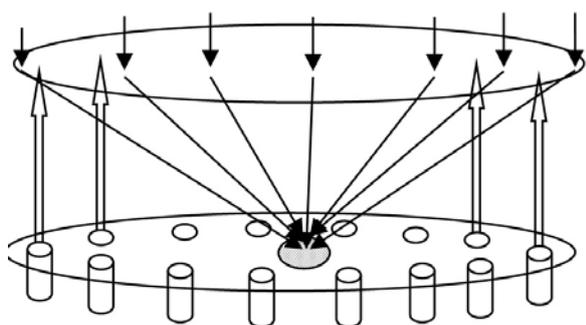


Рис.2. Светоориентируемая линза ЖК. Матрица ЖК-композитных регуляторов внизу рисунка пропускает лучи ориентирующего света (возможно, инфракрасного) на рисунке снизу вверх. Фокусируемый свет падает сверху на линзу ЖК в верхней части рисунка и собирается на фотоприемнике внизу (заштрихован) (слева)

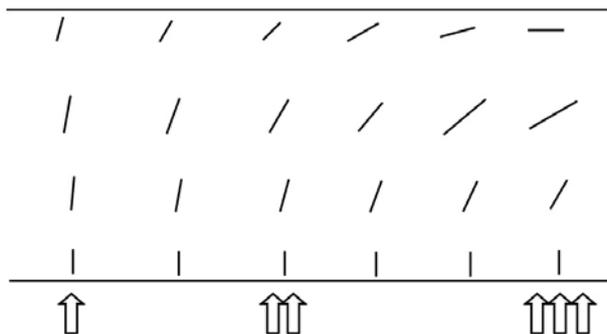


Рис.3. Светоориентируемая линза ЖК, ее радиальная плоскость. Нижняя поверхность имеет постоянный угол наклона директора ЖК (на рисунке гомеотропная ориентация). Градиентная радиально интенсивность ориентирующей подсветки приводит к радиальному градиенту фазовой задержки, обусловленному пространственно неравномерной ориентацией директора в радиальном сечении линзы (справа)

Выводы

Предложены светоориентируемые нематические ЖК ячейки, одна сторона которых покрыта ориентантом, и комплексные структуры со слоями ЖК светоориентируемого и ЖК-композита, ориентируемого полем.

Показана их применимость как двойных (регулятор-компенсатор) и тройных (светофильтр-регулятор-компенсатор) элементов в дисплеях, применимость как трехцветных (RGB) оптических элементов в видеосистемах и дисплеях, применимость в фокусирующих, дифракционных и емкостных системах ЖК.

Предложены светоориентируемые линзы ЖК с регулируемым в широких пределах фокусным расстоянием.

Список литературы

1. Соломатин А.С. Светоориентируемые ячейки нематического ЖК с одной стороной, покрытой ориентантом // Вестник Московского Государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. – 2018. – №2. – С. 21-33. DOI:10.18384/2310-7251-2018-2-21-33.
2. Мащенко В.И., Шашкова Ю.О., Соломатин А.С., Беляев В.В. Особенности формирования микроstructures жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана // Вестник Московского Государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. – 2017. – №2. – С.34 - 45.

3. Мащенко В.И., Соломатин А.С., Шашкова Ю.О., Беляев В.В. Микроstructures жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана. Оптические свойства дисперсной жидкокристаллической структуры на их основе // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. – 2017. – № 3. – С.97-107. DOI: 10.18384/2310-7251-2017-3-97-107.

4. Соломатин А.С., Мащенко В.И., Шашкова Ю.О., Беляев В.В. Особенности формирования микроstructures и оптические свойства жидкокристаллических композитных твист-ячеек // Вестник Московского Государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. - 2017. – №2. – С.53-63. 10.18384/2310-7251-2017-2-53-63.

5. Сойфер В. А. Нанофотоника и дифракционная оптика // Компьютерная оптика. – 2008. – Т.32. – №2. – С.110-118.

6. Коншина Е.А. Оптика жидкокристаллических сред // СПб: СПб НИУ ИТМО. 2012. 99 с.

7. Невская Г.Е., Томилин М.Г. Адаптивные линзы на основе жидких кристаллов. // Оптический журнал. – 2008. – Т.75. – №9. – С.35-48.

8. 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. DOI: 10.18384/2310-7251-2016-3-37-45.

**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 XXXIV

№ 7 (230)

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