ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ.
Т 59 (10) Серия **«ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»** 2016

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY
T 59 (10) **KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA** 2016

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5365

Для цитирования:
Казанцева М.В., Голобокова Т.В., Пройдаков А.Г., Верещагин Л.И., Кижняев В.Н. Синтез простых и сложных эфиров вицинальных триазолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 4–10.
For citation:
Kazantseva M.V., Golobokova T.V., Proiydakov A.G., Vereshchagin L.I., Kizhnyaev V.N. Synthesis of ethers and esters of vicinal triazoles. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2016. V. 59. N 10. P. 4–10.

УДК 547.79+547.495.2

М.В. Казанцева, Т.В. Голобокова, А.Г. Пройдаков, Л.И. Верещагин, В.Н. Кижняев

Марина Викторовна Казанцева, Татьяна Викторовна Голобокова (✉), Алексей Гаврилович Пройдаков, Леонтий Ильич Верещагин, Валерий Николаевич Кижняев

Кафедра теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов, Иркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, Российская Федерация, 664003
E-mail: t.golobokova@rambler.ru (✉)

СИНТЕЗ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ВИЦИНАЛЬНЫХ ТРИАЗОЛОВ

Реакцией циклоприсоединения органических и неорганических азидов к кратным связям ацетиленовых эфиронитрилов синтезированы би- и полиядерные азолы, связанные простыми и сложноэфирными группировками.

Ключевые слова: вицинальные триазолы, органические и неорганические азиды, ацетиленовые соединения, нитрилы, простые и сложные эфиры, реакция циклоприсоединения

UDC: 547.79+547.495.2

M.V. Kazantseva, T.V. Golobokova, A.G. Proiydakov, L.I. Vereshchagin, V.N. Kizhnyaev

Marina V. Kazantseva, Tatyana V. Golobokova (✉), Alexey G. Proiydakov, Leontiy I. Vereshchagin, Valeriy N. Kizhnyaev

Department of Theoretical and Applied Organic Chemistry and Polymerization Processes, Irkutsk State University, K. Marks str., 1, Irkutsk, 664003, Russia
E-mail: t.golobokova@rambler.ru (✉)

SYNTHESIS OF ETHERS AND ESTERS OF VICINAL TRIAZOLES

The way for synthesis of bi and poly cyclic triazole-containing systems cross-linking with ether and ester functional fragments was proposed. We tested the way including the synthesis of poly nuclear azole-containing ensembles by means of transformation of terminal –N_3 and –

C≡CH groups into heterocyclic structures. Initial sintonies for such transformation were diazides or diacetylene esters. The synthesis of ethers and esters containing 1,2,3-triazoles and other hetero cycles was carried out. Ethers and esters were synthesized with the selective reaction of 1,3-bipolar cyclic attachment of organic azides to triple bond of initial precursors. Esters were synthesized with nucleophilic substitution of halogen-ion in molecules of appropriate chloranhydrides of 1,2,3-triazolecarboxylic acids in a reaction with various mono and poly atomic alcohols including heterocyclic compounds. Concentrations of initial reagents, synthesis conditions (time, temperatures etc) and product yields are given. Composition and structure of synthesized compounds was confirmed by NMR, IR spectroscopy and elemental analysis. Data on characteristic features of MNR (acetone- ^{1}H, DMSO- ^{13}C) and IR spectra for synthesized compounds are given. The elemental composition calculated on chemical structure and obtained from elemental analysis agrees well.

Key words: vicinal triazoles, organic and inorganic azides, acetylene compounds, ethers and ester, cycloaddition reaction

Продолжая исследования в области синтеза функционально замещенных азолсодержащих полиядерных систем [1-3], нами был предложен вариант подхода к би- и полициклическим триазолсодержащим системам, сшитым простыми и сложноэфирными функциональными фрагментами.

Синтез простых эфиров азолов [4], в частности, 1,2,3-триазолов, в ряде случаев осуществляется по традиционным схемам из соответствующих галогенпроизводных и алкоголятов спиртов или спиртов в присутствии щелочных агентов. Однако данный подход открывает доступ только к N-замещенным азолилэфирам, в то время как наибольший интерес вызывают эфиры, азольные циклы которых имеют свободную NH-функцию, определяющую возможность их дальнейшего вовлечения в различные реакции (например, замещение при атоме азота пиррольного типа), а также придающую им некоторые особенности в физических свойствах. Исходя из этого, нами была опробована схема синтеза полиядерных азолсодержащих ансамблей, которая заключается в трансформации терминальных $–N_3$ и –C≡CH групп исходных эфиросодержащих соединений в гетероциклические структуры.

Исходными синтонами для такого рода превращений послужили диазиды или диацетиленовые эфиры. Так, диазид 3-оксипентана (**1**) вступает в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с фенилацетиленом по обеим азидным группам с образованием 1,5-*бис*(4-фенил-1,2,3-триазолил)-3-оксипентана (**2**), а реакция дипропаргилового эфира (**3**) с бензилазидом (**4a**) приводит к 1,3-*бис*(4-бензил-1,2,3-триазолил)-2-окси-пропану (**5**) (схема 1).

Синтез сложных эфиров вицинальных триазолов, по аналогии с простыми эфирами, был осуществлен на основе реакции циклоприсоединения органических азидов к моно- и диацетиленсодержащим сложным эфирам (схема 2). Этинилзамещенные сложные эфиры моно- (**6, 10**) и дикарбоновых (**8**) кислот присоединяют органические азиды 4a-d к ацетиленовым фрагментам с образованием эфиров, несущих триазольные циклы (**7, 9a-c, 11b**). В последнем случае использование пропаргилового эфира 2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил карбоновой кислоты (**10**) позволяет получать сложные эфиры, содержащие в одной молекуле различные по природе (виц- и симм-) триазольные циклы (**11b**) (схема 2).

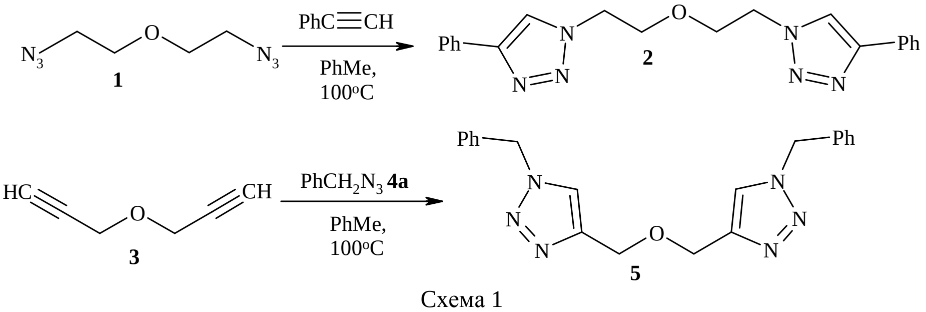
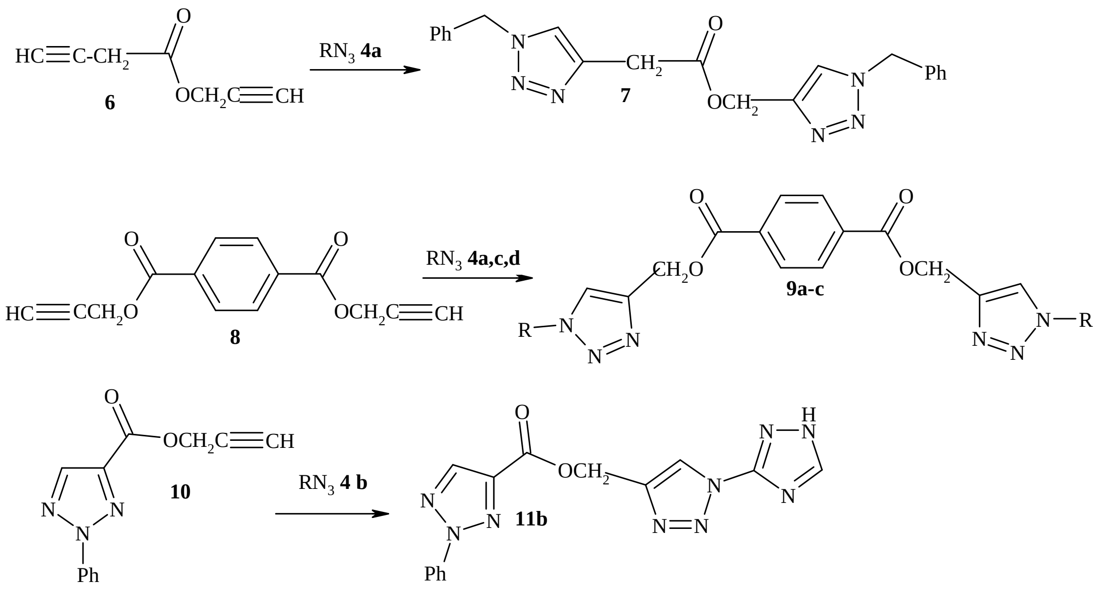
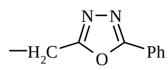
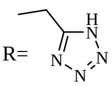


Схема 1
Scheme 1



4 R=-CH$_2$-Ph **(a)**; R=1,2,4-триазол-3-ил **(b)**; R=  **(c)**; R=  **(d)**

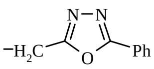
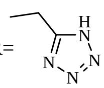
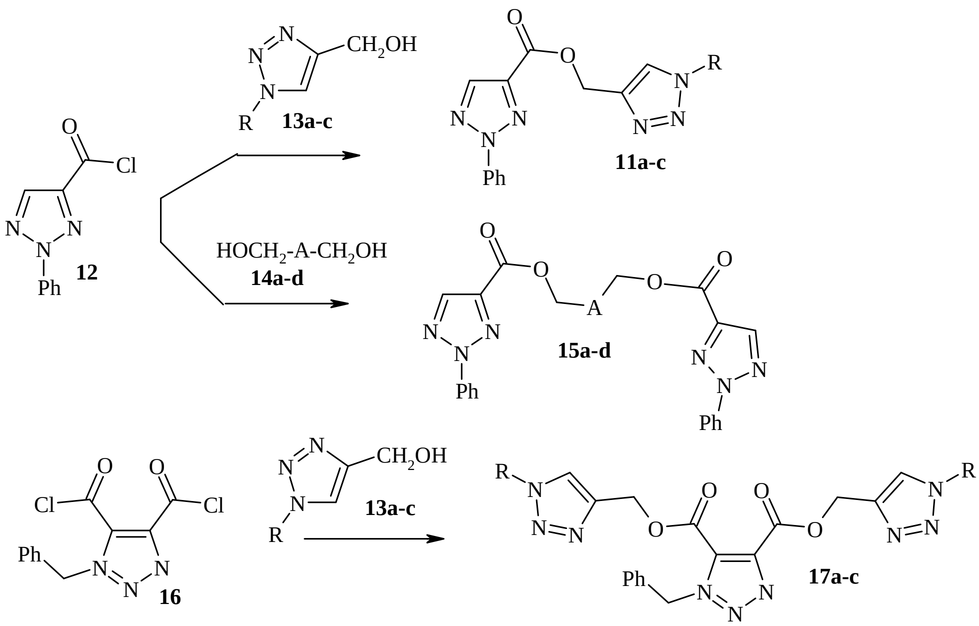
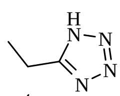
9 R=-CH$_2$-Ph **(a)**; R=  **(b)**; R=  **(c)**

Схема 2
Scheme 2



11, 13, 17 R=-CH$_2$-Ph **(a)**; R=1,2,4-триазол-3-ил **(b)**; R=  **(c)**

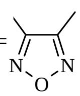
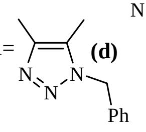
14, 15 A= - **(a)**; A= **(b)**; A=  **(c)**; A=  **(d)**

Схема 3
Scheme 3

Другим способом формирования сложных триазолсодержащих эфиров является реакция хлорангидридов триазолилкарбоновых кислот с гидроксиметилтриазолами и гликолями (схема 3). Так нагревание хлорангидрида 2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил карбоновой кислоты **(12)** с гетероциклическими спиртами **13a-c** в присутствии пиридина в среде бензола или толуола приводит к образованию сложных азолилзамещенных эфиров **11a-c** с выходом целевых веществ в интервале 54-62%. Взаимодействие этого же хлорангидрида **12** с гликолями **14a-d** приводит к симметричным структурам **15a-d**, в которых 1,2,3-триазольные циклы связаны через метиленовый, этинильный и гетероциклические функциональные мостики.

Переход от линейных диолов к гетероциклическим, например, 4,5-дигидроксиметил-1,2,5-оксадиазолу **(14c)** или 4,5-дигидроксиметил-1-бензил-1,2,3-триазолу **(14d)** показал, что возможно формирование систем, содержащих три различных гетероцикла **15c,d**. Взаимодействие дихлорангидрида 1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-ил карбоновой кислоты **(16)** с гидроксиметилтриазолами различного строения **13a-c** в присутствии пиридина протекает с замещением обоих атомов хлора и образованием ожидаемых сложных эфиров **17a-c.**

Таким образом, в результате проведенной работы был осуществлен синтез простых и сложных эфиров, содержащих 1,2,3-триазольные и другие гетероциклы: 1) простые и сложные эфиры были синтезированы реакцией селективного 1,3-диполярного циклоприсоединения органических азидов к тройной связи исходных прекурсоров; 2) сложные эфиры – нуклеофильным замещением галоген-иона в молекулах соответствующих хлорангидридов 1,2,3-триазолкарбоновых кислот в реакции с разнообразными одно- и многоатомными спиртами, в том числе и гетероциклического ряда.

Состав и строение синтезированных соединений доказаны методами ЯМР и ИК-спектроскопии, подтверждены данными элементного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C сняты на приборе Varian VXR-500s (500 и 126 МГц соответственно) (^{13}C–{^{1}H}), с развязкой от протонов, в ацетоне-d_6 (^{1}H) или ДМСО-d_6 (^{13}C), остаточные сигналы недейтерированных метильных групп которых использовались в качестве внутреннего стандарта: δ 29,5 и 39,5 для ^{13}C, 2,1 и 2,6 м.д. для ^{1}H соответственно. ИК спектры получены на приборе Infralum FT-801 в таблетках KBr или в вазелиновом масле. Элементный анализ проведен на CHN-анализаторе FLASH EA 1112 Series. Контроль за ходом реакции осуществляли на пластинках Silufol UV-254, элюент – этилацетат-гексан (3:2), проявляли в иодной камере. Разделение изомеров проводили с помощью колоночной хроматографии на оксиде алюминия 2-ой степени активности.

По известным методикам получены: 5-азидометилтетразол **(4d)** [1], 1-бензил-4-гидрокси-метил-1,2,3-триазол **(13a)**, 3-азидо-1,2,4-триазол **(4b)**, 4,5-дихлорангидрид 1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты **(16)**, дипропаргиловый эфир **(3)** [5], дипропаргиловый эфир терефталевой кислоты **(8)**, 2-припинил-3-бутиноат **(6)**, пропаргил-2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил-карбоксилат **(10)**, хлорангидрид 2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил карбоновой кислоты **(12)**, *бис*(2-азидоэтиловый) эфир **(1)**, 2-фенил-5-азидометил-1,3,4-оксадиазол **(4c)**, 4,5-ди(гидроксиметил)-1,2,5-оксадиазол **(14c)**, 1-бензил-4,5-(дигидроксиметил)-1,2,3-триазол **(14d)** [6].

***Бис*[2-(4-фенил-1,2,3-триазол-1-ил)этил] эфир (2).** Раствор 4,1 г (27 ммоль) диазида **1** и 5 г (49 ммоль) фенилацетилена в 25 мл толуола перемешивают 5 ч при 95-100 °С, растворитель удаляют, остаток кристаллизуют из этанола. Выход 7 г (72%), Т. пл. 171-172 °С (этанол). ИК спектр (тонкий слой), ν, см$^{-1}$: 1124 (-O-). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d_6), δ, м. д. (J ^{13}C-^{1}H, Гц): 49,1 т (2С, -$\underline{C}H_2$-триазол, 143), 69,3 т (2С, -$\underline{C}H_2$-O, 140), 119,3 д (2С, $\underline{C}$H триазола, 196), 129. с (С, Ph), 125,7, 128,4, 128,7 д (5С, $\underline{C}$H Ph, 162), 144,8 с (2С, триазол). Найдено, %: С 65,21; 5,85; N 23,97. $C_{20}H_{20}N_6O$. Вычислено, %: С 66,65; Н 5,59; N 23,32.

***Бис*[(1-бензил-1,2,3-триазол-4-ил)метил] эфир (5)** получают аналогично соединению **2** из 1,88 г (20 ммоль) дипропаргилового эфира **3** и 4,76 г (40 ммоль) бензилазида **4a** в 15 мл толуола. По окончании реакции (контроль методом ТСХ) раствор упаривали, остаток растворяли в эфире и элюировали через колонку с оксидом алюминия. Выход 1,4-изомера 7 г (98%), Т. пл. 119-120 °С (этанол). ИК спектр (тонкий слой), ν, см$^{-1}$: 1200-1100 (-O-), 1600 (Ph). Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, ацетон-d_6), δ, м. д. (J (^{1}H-^{1}H), Гц): 5,54 с (2H, -CH$_2$-), 8,01 с (1H, гетероцикл), 7,3 (5H, Ph). Найдено, %: С 67,00; Н 5,85; N 23,08. $C_{20}H_{20}N_6O$. Вычислено, %: С 66,65; Н 5,59; N 23,32.

Бис[(1-бензил-1,2,3-триазол-4-ил)метил]-терефталат (9а) получают из 4,68 г (20 ммоль) диацетиленового сложного эфира 8 и 4,68 г (40 ммоль) бензилазида 4a кипячением в 10 мл этанола в течение 15 ч. Выход (90%), Т. пл. 183-185 °С (этанол). ИК спектр (тонкий слой), ν, см-1: 1595 (C=N), 1220 (-O-). Спектр ЯМР 13С (126 МГц, ДМСО-d6), δ, м. д.: 53,9 т (2С, -CH_2-Ph), 57,6 т (2С, -CH_2-), 126,3 д (2С, CH триазола), 144,3 с (2С, триазол), 129,0-133,8 (3Ph), 164,1 с (2С, C=O). Найдено, %: С 66,05; Н 4,67; N 16,78. $C_{28}H_{24}N_6O_4$. Вычислено, %: С 66,13; Н 4,76; N 16,53.

***Бис*({1-[(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)-метил]-1,2,3-триазол-4-ил}метил]-терефталат (9b)** получают аналогично соединению **9a** из 1,94 г (8 ммоль) сложного эфира **8** и 2 г (16 ммоль) азида **4c** в 20 мл этанола. Выход 3,4 г (56%), Т. пл. 141 °С (этанол). ИК спектр (тонкий слой), ν, $см^{-1}$: 1720 (COO), 1595–1585 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d_6), δ, м. д.: 45,4 т (2С, триазол-<u>С</u>H_2-оксадиазол), 57,6 т (2С, -O-<u>С</u>H_2-триазол), 121,6 д (2С, CH триазола), 142,5 с (2С, триазол), 160,5 с (2С, C=O), 119,6-132,8 (3Ph), 162,3 с (2С, оксадиазол), 172,5 с (2С, оксадизол-Ph). Найдено, %: С 61,91; Н 3,43; N 21,07. $C_{32}H_{24}N_{10}O_6$. Вычислено, %: С 59,63; Н 3,75; N 21,73.

***Бис*{[1-(тетразол-5-илметил)-1,2,3-триазол-4-ил]метил} терефталат (9c)** получают аналогично соединению **9a** из 0,97 г (4 ммоль) сложного эфира **8** и 1 г (8 ммоль) азида **4d** в 10 мл этанола. Выход (75%), Т. пл. 239-240 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d_6), δ, м. д.: 42,2 т (2С, триазол-<u>С</u>H_2-тетразол), 57,5 т (2С, -O-<u>С</u>H_2-триазол), 125,3 д (2С, CH триазола), 129,0 д (4С, 2С*o* и 2С*m*, Ph), 132,7 с (2С*ipso*, Ph), 141,4 с (2С, триазол), 152,8 с (С, тетразол). ИК спектр (тонкий слой), ν, $см^{-1}$: 1590 (C=N), 1210 (-O-). Найдено, %: С 44,01; Н 3,35; N 40,15. $C_{18}H_{16}N_{14}O_4$. Вычислено, %: С 43,90; Н 3,28; N 39,82.

(1-Бензил-1,2,3-триазол-4-ил)метил 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (11a). Суспензию 0,6 г (29 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,5 г (29 ммоль) гетероциклического спирта **13a** и 0,2 г (29 ммоль) пиридина в 25 мл бензола перемешивают при нагревании в течение 4 ч. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, осадок отфильтровывают. Выход 0,6 г (62%), Т. пл. 144-146 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d_6), δ, м. д.: 160,4 с (С, <u>С</u>=O); 54,5 т (С, <u>С</u>H_2O); 138,3 с (С*ipso*, Ph); 117,2 д (2С*o*, Ph); 129,2 д (2С*m*, Ph); 128,0 д (С*p*, Ph); 136,9 д и 140,9 с (CH и С*ipso* 2-Ph-1,2,3-триазола); 140,7 д и 145,3 с (CH и С*ipso* 1-бензил-1,2,3-триазола). Найдено, %: С 62,98; Н 4,05; N 23,15. $C_{18}H_{16}N_{14}O_4$. Вычислено, %: С 63,32; Н 4,48; N 23,32.

4-{[1-(1,2,4-триазол-3-ил)-1,2,3-триазол-4-ил]метил} 5-{[1-(1,2,4-триазол-5-ил)-1,2,3-триазол-4-ил]метил} 1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоксилат (11b).

1. Раствор 0,68 г (3 ммоль) сложного эфира **10** и 0,33 г (3 ммоль) азида **4b** в 10 мл толуола нагревают 15 ч при 100-105 °С. Осадок отфильтровывают и кристаллизуют из водного спирта (1:1). Выход 0,83 г (82%), Т. пл. 191-192 °С (этанол-вода). Найдено, %: С 49,01; Н 3,44; N 37,70. $C_{14}H_{11}N_9O_2$. Вычислено, %: С 49,85; Н 3,29; N 37,37.

2. Получают аналогично соединению **11a** из 0,7 г (34 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,6 г (34 ммоль) гетероциклического спирта **13b** и 0,3 г (34 ммоль) пиридина в 30 мл бензола. Выход 0,7 г (59%), Т. пл. 191°С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d_6), δ, м. д.: 160,4 с и 158,5 с (2С, <u>С</u>=O); 53,1 т (С, <u>С</u>H_2O); 52,4 т (С, <u>С</u>H_2Ph); 135,7 с (С*ipso*, Bn); 127,0 д (С*o*, Bn); 128,6 д (С*m*, Bn); 127,3 д (С*p*, Bn); 131,9 с и 145,5 с (2С*ipso*, 1-Bn-1,2,3-триазола); 143,5 д и 145,7 с (CH и С*ipso*, 1,2,4-триазола); 145,5 с и 125,9 д (С*ipso* и CH, 1-(1,2,4-триазол)-1,2,3-триазола). Найдено, %: С 49,36; Н 3,04; N 37,76. $C_{14}H_{11}N_9O_2$. Вычислено, %: С 49,85; Н 3,29; N 37,37.

[1-(Тетразол-5-илметил)-1,2,3-триазол-4-ил]метил 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (11c) получают аналогично соединению **11a** из 0,8 г (38 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,7 г (38 ммоль) гетероциклического спирта **13c** и 0,3 г (38 ммоль) пиридина в 30 мл бензола. Выход 0,7 г (54%), Т. пл. 172 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d_6), δ, м. д.: 157,9 с (С, <u>С</u>=O); 53,4 т (С, <u>С</u>H_2O); 153,1 с (С, тетразола); 136,1 д (CH, 1-тетразол-1,2,3-триазола); 126,8 д (CH, 2-Ph-1,2,3-триазола); 117,4 д (2С*o*, Ph); 125,1 д (2С*m*, Ph); 128,1 д (С*p*, Ph); 3 синглета в обл. 137-139 (3С*ipso*, Ph и 1,2,3-триазолов). Найдено, %: С 47,24; Н 3,32; N 39,89. $C_{14}H_{11}N_9O_2$. Вычислено, %: С 47,73; Н 3,43; N 39,76.

4-Гидроксиметил-1-(1,2,4-триазол-3-ил)-1,2,3-триазол (13b). Раствор 3,2 г (30 ммоль) азида **4b** и 1,4 г (25 ммоль) пропаргилового спирта в 5 мл этанола выдерживают при температуре кипения растворителя 10 ч. Растворитель удаляют в вакууме. Выход 3,24 г (78%), Т. пл. 130-131 °С (этанол). ИК спектр (таблетка KBr), ν, $см^{-1}$: 3635–3615 (-O-H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d_6), δ, м. д.: 54,8 (С, -<u>С</u>H_2OH); 114,0 (CH, виц. триазола), 148,6 (С*ipso*, виц. триазола); 145,0 (С*ipso*, сим. триазола); 148,7 (CH, сим. триазола). Найдено, %: С 36,51; Н 3,83; N 50,12. $C_5H_6N_6O$. Вычислено, %: С 36,15; Н 3,64; N 50,58.

5-Гидроксиметил-1-(тетразол-5-илметил)-1,2,3-триазол (13c) получают аналогично соединению **13b** из 10,5 г (84 ммоль) азида **4d** и 4,4 г (80 ммоль) пропаргилового спирта. Выход 11 г (76%), Т. пл. 182-184 °С (этанол). ИК спектр (таблетка KBr), ν, см$^{-1}$: 3645-3625 (OH). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d$_6$), δ, м. д.: 42,5 (-CH_2-); 54,2 (C, -$\underline{C}H_2OH$); 122,9 (CH, виц. триазола); 147,7 (C*ipso*, виц. триазола); 157,8 (C, тетразола). Найдено, %: C 33,71; H 3,47; N 53,92. $C_5H_7N_7O$. Вычислено, %: C 33,14; H 3,86; N 54,14.

2-{[(2-Фенил-1,2,3-триазол-4-ил)карбонил]окси}этил 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (15a). Суспензию 2 г (96 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,3 г (48 ммоль) диола **14a** и 0,76 г (96 ммоль) пиридина в 30 мл бензола перемешивают при 80 °С в течение 6 ч. Затем растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, фильтруют. Выход 0,8 г (42%), Т. пл. 178 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d$_6$), δ, м. д.: 158,4 с (2C, $\underline{C}$=O); 61,7 д (2C, $\underline{C}H_2O$); 139,1 с (2C*ipso*, 1,2,3-триазола); 136,1 д (2CH, 1,2,3-триазола); 137,1 с (2C*ipso*, Ph); 117,0 д (4C*o*, Ph); 129,1 д (4C*m*, Ph); 127,0 д (2C*p*, Ph). Найдено, %: C 59,63; H 3,56; N 20,89. $C_5H_7N_7O$. Вычислено, %: C 59,40; H 3,99; N 20,78.

4-{[(2-Фенил-1,2,3-триазол-4-ил)карбонил]окси}-2-бутинил 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (15b) получают аналогично соединению **15a** из 3 г (145 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,5 г (58 ммоль) диола **14b** и 1 г (116 ммоль) пиридина в 30 мл бензола. Выход 2,4 г (97%), Т. пл. 149 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d$_6$), δ, м. д.: 160,3 с (2C, $\underline{C}$=O); 80,2 с (2C, -$\underline{C}\equiv\underline{C}$-); 51,6 т (2C, $\underline{C}H_2$); 157,9 с (2C*ipso*, 1,2,3-триазола); 136,3 д (2CH, 1,2,3-триазола); 137,9 с (2C*ipso*, Ph); 117,6 д (4C*o*, Ph); 128,5 д (4C*m*, Ph); 129,2 д (2C*p*, Ph). Найдено, %: C 61,54; H 3,34; N 20,03. $C_5H_7N_7O$. Вычислено, %: C 61,68; H 3,76; N 19,62.

4-({[(2-Фенил-1,2,3-триазол-4-ил)карбонил]окси}метил)-1,2,5-оксадиазол-3-ил]метил 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (15c) получают аналогично соединению **15a** из 1,6 г (76 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,5 г (38 ммоль) диола **14c** и 0,6 г (76 ммоль) пиридина в 30 мл бензола. Выход 1,2 г (67%), Т. пл. 135 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d$_6$), δ, м. д.: 160,3 с (2C, $\underline{C}$=O); 54,2 т (2C, $\underline{C}H_2$); 149,1 с (2C*ipso*, 1,2,5-оксадиазола); 138,2 д (2CH, 1,2,3-триазола); 136,5 с (2C*ipso*, Ph); 118,4 д (4C*o*, Ph); 129,2 д (4C*m*, Ph); 127,9 д (2C*p*, Ph). Найдено, %: C 55,56; H 3,28; N 23,48. $C_5H_7N_7O$. Вычислено, %: C 55,93; H 3,41; N 23,76.

[1-Бензил-4({[(2-фенил-1,2,3-триазол-4-ил)карбонил]окси}метил)-1,2,3–триазол-5-ил]-метил 2-фенил-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (15d) получают аналогично соединению **15a** из 1,3 г (62 ммоль) хлорангидрида **12**, 0,7 г (31 ммоль) диола **14d** и 0,48 г (62 ммоль) пиридина в 30 мл бензола. Выход 1 г (57%), Т. пл. 110 °С (этагол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d$_6$), δ, м. д.: 158,7 с, 158,2 с (2C, $\underline{C}$=O); 50,8 т, 56,2 т (2C, $\underline{C}H_2O$); 130,6 с, 141,1 с (2C*ipso*, 1-Bn-1,2,3-триазол); 53,1 т (C, $\underline{C}H_2Ph$); 136,6 с (C*ipso*, Bn); 117,8 д (2C*o*, Bn); 128,2 д (2C*m*, Bn); 126,4 д (C*p*, Bn), 129,6 д (2CH, 2-Ph-1,2,3-триазола); 134 с (2C*ipso*, 2-Ph-1,2,3-триазола); 138,4 с (2C*ipso*, Ph); 129,6 д (4C*o*, Ph); 128,5 д (4C*m*, Ph); 127,4 д (2C*p*, Ph). Найдено, %: C 61,87; H 4,36; N 22,12. $C_5H_7N_7O$. Вычислено, %: C 62,03; H 4,13; N 22,45.

***Бис*(1-бензил-1,2,3-триазол-4-ил)метил-1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоксилат (17a)** получают аналогично соединению **15a** из 0,3 г (10 ммоль) дихлорангидрида **16**, 0,35 г (20 ммоль) гетероциклического спирта **13a** и 0,16 г (20 ммоль) пиридина в 20 мл толуола. Выход 0,3 г (53%), Т. пл. 130 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d$_6$), δ, м. д.: 158,7 с и 160,2 с (2C, $\underline{C}$=O); 51,6 т (2C, $\underline{C}H_2O$); 131,5 с и 142,6 с (2C*ipso*, 1-Bn-1,2,3-триазол); 53,02 д (C, $\underline{C}H_2Ph$); 135,6 с (C*ipso*, Bn); 121,6 д (C*o*, Bn); 126,2 д (C*m*, Bn); 125,6 д (C*p*, Bn) 119,9 д и 145,6 с (2CH и 2C*ipso*, 1-Bn-1,2,3-триазол); 139,9 с (2C*ipso*, Bn); 118,6 д (4C*o*, Bn); 127,5 д (4C*m*, Bn); 128,8 д (2C*p*, Bn). Найдено, %: C 62,83; H 4,12; N 22,06. $C_5H_7N_7O$. Вычислено, %: C 63,15; H 4,62; N 21,38.

***Бис*{[1-(1,2,4-триазол-3-ил)-1,2,3-триазол-4-ил]метил} 1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоксилат (17b)** получают аналогично соединению **15a** из 5,9 г (21 ммоль) дихлорангидрида **16**, 6,9 г (42 ммоль) гетероциклического спирта **13b** и 42 моль пиридина в 30 мл толуола. Выход 9,1 г (80%), Т. пл. 90 °С (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d$_6$), δ, м. д.: 160,4 с, 158,5 с (2C, $\underline{C}$=O); 53,1 т (2C, $\underline{C}H_2O$); 52,4 т (C, $\underline{C}H_2Ph$); 135,7 с (C*ipso*, Bn); 127,0 д (2C*o*, Bn); 128,6 д (2C*m*, Bn); 127,3 д (C*p*, Bn); 131,9 с и 145,5 с (2C*ipso* 1-Bn-1,2,3-триазола); 143,5 д и 145,7 с (CH и C*ipso* 1,2,4-триазола); 145,5 с и 125,9 д (C*ipso* и CH 1,2,3-триазола). Найдено, %: C 46,74; H 3,47; N 38,29. $C_5H_7N_7O$. Вычислено, %: C 46,41; H 3,15; N 38,66.

***Бис*{[1-(Тетразол-5-илметил)-1,2,3-триазол-4-ил]метил} 1-бензил-1,2,3-триазол-4,5-ди-

карбоксилат (17с) получают аналогично соединению **15а** из 0,6 г (21 ммоль) дихлорангидрида **16**, 0,76 г (42 ммоль) гетероциклического спирта **13с** и 0,33 г (42 ммоль) пиридина в 25 мл толуола. Выход 1 г (83%), Т. пл. 132 °C (этанол). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО-d_6), δ, м. д.: 158,9 с, 159,4 с (2С, <u>С</u>=О); 53,4 т (2С, <u>С</u>H_2O); 153,1 с (2С*ipso*, тетразола); 126,1 д и 141,03 с (CH и С*ipso*, 1-тетразол-1,2,3-триазола); 129,4 с и 142,5 с (2С*ipso*, 1-Bn-1,2,3-триазола); 134,4 с (С*ipso*, Bn); 128,1 д (2С*o*, Bn); 128,2 д (2С*m*, Bn); 127,3 д (С*p*, Bn); 58,2 т (2С, <u>С</u>H_2O); 53,7 т (С, <u>С</u>H_2Ph); 51,7 т (С, тетразол-<u>С</u>H_2-1,2,3-триазол). Найдено, %: С 43,42; Н 3,69; N 41,78. $C_5H_7N_7O$. Вычислено, %: С 43,98; Н 3,34; N 41,52.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60073 мол_а_дк.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Верхозина О.Н., Кижняев В.Н., Верещагин Л.И, Рохин А.В., Смирнов А.И.** *ЖОрХ.* 2003. Т. 39. С. 1863.
2. **Верещагин Л.И., Петров А.В., Пройдаков А.Г., Покатилов Ф.А., Смирнов А.И., Кижняев В.Н.** *ЖОрХ.* 2006. Т. 42. С. 930.
3. **Верещагин Л.И., Петров А.В., Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Смирнов А.И.** *ЖОрХ.* 2006. Т. 42. С. 1067.
4. **Lippman E., Laster H., Antonova A.** *J. Chem.* 1973. V. 13. P. 429.
5. **Терентьев А.П., Кост А.Н.** Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Госхимиздат. 1952. Т. 2. 47 с.
6. **Верхозина О.Н.** Синтез полиядерных азолсодержащих систем. Дис. … к.х.н. Иркутск.: Иркутский гос. ун-т. 2007. 84 с.

REFERENCES

1. **Verkhozina O.N., Kizhnyaev V.N., Vereshchagin L.I., Rokhin A.V., Smirnov A.I.** *Zhurn. Org. Khim.* 2003. V. 39. P. 1863 (in Russian).
2. **Vereshchagin L.I., Petrov A.V., Proiydakov A.G., Pokatilov F.A., Smirnov A.I., Kizhnyaev V.N.** *Zhurn. Org. Khim.* 2006. V. 42. P. 930 (in Russian).
3. **Vereshchagin L.I., Petrov A.V., Kizhnyaev V.N., Pokatilov F.A., Smirnov A.I.** *Zhurn. Org. Khim.* 2006. V. 42. P. 1067 (in Russian).
4. **Lippman E., Laster H., Antonova A.** *J. Chem.* 1973. V. 13. P. 429.
5. **Terentev A.P., Kost A.N.** Reactions and methods of researches of organic compounds. M.: Goskhimizdat. 1952. V. 2. 47 p. (in Russian).
6. **Verkhozina O.N.** Synthesis of poly nuclear azole-containing systems. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Irkutsk: ISU. 2007. 84 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 06.04.2016
Принята к опубликованию 18.07.2016

Received 06.04.2016
Accepted 18.07.2016

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5431

Для цитирования:
Ефремов А.М., Kwon K.-H., Шабадарова Д.А. Сравнительное исследование параметров и состава плазмы в смесях CF_4, Cl_2 и HBr + Ar. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 11–18.
For citation:
Efremov A.M., Kwon K.-H., Shabadarova D.A. Comparative study of plasma parameters and compositions in CF_4, Cl_2 and HBr + Ar gas mixtures.. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2016. V. 59. N 10. P. 11–18.

УДК: 537.525

А.М. Ефремов, K.-H. Kwon, Д.А. Шабадарова

Александр Михайлович Ефремов (✉), Дария Александровна Шабадарова

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, 153000, Российская Федерация
E-mail: efremov@isuct.ru (✉)

K.-H. Kwon

Лаборатория применения плазмы, Департамент разработки средств и методов контроля, Университет Корея, 208 Сеочанг-Донг, Чочивон, 339-800, Республика Корея

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ И СОСТАВА ПЛАЗМЫ В СМЕСЯХ CF_4, Cl_2 И HBr + Ar

В данной работе обсуждаются электрофизические параметры и химия плазмы в системах CF_4 + Ar, Cl_2 + Ar и HBr + Ar при одинаковых условиях возбуждения разряда. Исследования проводились методами диагностики плазмы зондами Лангмюра и моделирования плазмы в условиях планарного индукционного плазмохимического реактора при постоянном давлении газа (10 мТор), вкладываемой мощности (800 Вт) и мощности смещения (300 Вт), но при варьируемой (0-80%) доле Ar в плазмообразующей смеси. Основное внимание уделялось параметрам, определяющим стационарные концентрации активных частиц плазмы (температура электронов, концентрация электронов, константы скоростей реакций под действием электронного удара) и кинетику гетерогенных ионно-стимулированных химических реакций (потоки атомов галогенов, энергия ионной бомбардировки, поток энергии ионов).

Ключевые слова: CF_4, Cl_2, HBr, плазма, константа скорости, скорость реакции, поток атомов галогенов, поток энергии ионов

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

UDC: 537.525

A.M. Efremov, K.-H. Kwon, D.A. Shabadarova

Alexander M. Efremov (⌧), Dariya A. Shabadarova

Department of Electronic Devices and Materials Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: efremov@isuct.ru (⌧)

Kwang H. Kwon

Plasma Application Lab., Dept. of Instrumentation and Control Engineering, Korea University, 208 Seochang-Dong, Chochiwon, 339-800, Korea

COMPARATIVE STUDY OF PLASMA PARAMETERS AND COMPOSITIONS IN CF_4, Cl_2 AND HBr + Ar GAS MIXTURES

This work discusses the plasma characteristics and chemistry in CF_4 + Ar, Cl_2 + Ar and HBr + Ar gas systems under one and the same operating condition. The investigation was carried out using the combination of plasma diagnostics by Langmuir probes and 0-dimensional plasma modeling in the planar inductively coupled plasma reactor at constant gas pressure (10 mTorr), input power (800 W) and bias power (300 W), but with variable (0–80%) Ar fraction in a feed gas.The main attention was attracted to the parameters influencing the steady-state densities of plasma active species (electron temperature, electron density, electron-impact rate coefficients) and the kinetics of ion-assisted chemical reaction (fluxes of halogen atoms, ion bombardment energy, ion energy flux).

Keywords: CF_4, Cl_2, HBr, plasma, rate coefficient, reaction rate, halogen atom flux, ion energy flux

INTRODUCTION

Low-temperature plasma in halogenated gases has found wide application in micro- and nano-electronics for the dry etching of semiconductor wafers and functional layers when the wet technologies do not meet the requirements on the purity, resolution, and reproducibility of the process [1-3]. Since the most of dry etching processes are driven by the halogen atoms formed in plasma due to the dissociation of the feed gas molecules [4-6], many types of fluorine-, chlorine and bromine-containing gases, including CF_4, Cl_2 and HBr, have been involved in practical use.

Until now, there were enough experimental and modeling works for CF_4- [7-12], Cl_2 [13-19] and HBr- [20-22] based plasmas. These works contain the well-adjusted kinetic schemes for plasma chemical reactions as well as provide the clear understanding of the main kinetic effects determining the steady-state plasma parameters in each gas system. However, since one and the same material can be etched in all three (or, at least, in two) gas chemistries, the key issue is to know and to understand the difference in plasma parameters determining the kinetics of ion-assisted chemical reaction. Unfortunately, the existing works cannot provide the direct comparison for F-, Cl- and Br-based gas chemistries because the corresponding results were obtained under the different sets process conditions and/or in the reactors with different geometries. Therefore, the comparative study of F-, Cl- and Br-based gas chemistries is still an important task to be solved for the better optimization of dry etching technologies.

In this work, we performed the model-based comparative study of CF_4 + Ar, Cl_2 + Ar and HBr + Ar plasmas under one and the same operating condition. In each case, we selected the simplest halogen-containing gas which can serve as the source of F, Cl or Br atoms. The main goal was to figure out the differences in plasma parameters determining the kinetics of the heterogeneous ion-assisted chemical reaction as well as to understand the nature of these differences through the formation-decay kinetics of plasma active species.

EXPERIMENTAL AND MODELING DETAILS

Plasma diagnostics experiments were performed in a planar inductively coupled plasma (ICP) reactor described in our previous works [19–22]. The experiments were performed at a fixed total gas flow rate (q = 40 sccm), gas pressure (p = 10 mTorr), input power (W = 800 W) and bias power (W_{dc} = 300 W). The CF_4/Ar, Cl_2/Ar and HBr/Ar mixing ratios were set in the range of 0-80% Ar by adjusting the partial gas flow rates within q = const. Accordingly, the fraction of Ar in a feed gas was $y_{Ar} = (q_{Ar}/q)$.

Plasma parameters were measured by double Langmuir probe (DLP2000, Plasmart Inc., Korea). The treatment of $I - V$ curves aimed at obtaining electron temperature (T_e) and ion saturated current density (j_+) was carried out using the software supplied by the equipment manufacturer. The calculations were based on the Johnson & Malter's double probes theory [23] with the one-Maxwellian approximation for the electron energy distribution function (EEDF). The total positive ion density (n_+) was extracted from the measured j_+ using the Allen-Boyd-Reynolds (ABR) approximation [24].

In order to obtain the electron density and the densities of neutral species, we developed a simplified zero-dimensional kinetic model [25-27] with using the l data of T_e and n_+ as input parameters. The sets of chemical reactions were taken from our previous works [12, 19, 20]. The model used following assumptions: 1) The EEDF is close to Maxwellian one. This allows one to obtain the rate coefficients for the electron-impact processes as functions of T_e in a form of $k = AT_e^B\exp(-C/T_e)$; 2) The heterogeneous chemistry of atoms and radical in all three gas systems can be described in terms of the conventional first-order recombination kinetics [6, 25–27]; and 3) The temperature of the neutral ground-state species (T_{gas}) is independent on the feed gas composition. Since the experimental data on gas temperature were not available in this study, we took T_{gas} = 600 K as the typical value for the ICP etching reactors with similar geometry under the close range of experimental conditions [19-22].

The electron density (n_e) was calculated using the simultaneous solution of the steady-state chemical kinetic equation for negative ions $v_{da}n_e \approx$ $\approx k_{ii}n_+n_-$ and the quasi-neutrality equation $n_+ = n_e + n_-$. These allow one to obtain

$$n_e \approx \frac{k_{ii}n_+^{\ 2}}{v_{da} + k_{ii}n_+}$$

where v_{da} is the total frequency of dissociative attachment, n_- is the density of negative ions, and k_{ii} is the rate coefficient for ion-ion recombination. The steady-state densities for neutral ground-state plasma components were obtained from the system of chemical kinetics equations in the general form of $R_F - R_D =$ $=(k_S + 1/\tau_R)n$, where R_F and R_D are the volume-averaged formation and decay rates in bulk plasma for a given type of species, n is their density, k_S is the first-order heterogeneous decay rate coefficient, and $\tau_R = \pi r^2 lp/q$ is the residence time.

The adequacy of the given modeling algorithm, kinetic schemes and general approaches have been confirmed in our previous works by an acceptable agreement between measured and calculated plasma parameters in CF_4 + Ar [7, 12], Cl_2 + Ar [18, 19, 27] and HBr + Ar [20, 21] ICPs.

RESULTS AND DISCUSSION

Among the pure halogen-containing gases under one and the same operating conditions, the highest T_e of ~3,3 eV was measured for CF_4 plasma while the lowest T_e of ~2,4 eV is for Cl_2 plasma (Table). The reason is that the Cl_2 plasma provides the highest as well as the widest-range collisional electron energy loss compared with other two gases because the Cl_2 molecules are characterized by lowest threshold energies, ε_{th}, for both electronic excitation (ε_{th} ~ 2,5 eV) and ionization (ε_{th} ~ 11,5 eV), but by highest cross-sections for corresponding processes [22, 28, 29]. The transition to Ar-rich plasmas in all three gas systems results in monotonically increasing T_e (3,3-3,5 eV, or by 10% for CF_4 + Ar, 2,4-3,2 eV, or by 34% for Cl_2 + Ar and 2,8-3,4 eV, or by 21% for HBr + Ar at 0-80% Ar). Such situation takes place because the electronic excitation and ionization processes for Ar are characterized by higher ε_{th} values, but by lower cross-sections and corresponding rate coefficients compared with those for CF_4, Cl_2 and HBr [29, 30]. That is why, as the Ar fraction in a feed gas increases, the energy gap between the lowest excitation potentials for halogen-containing component (ε_{th} ~ 3-5 eV) and Ar atom (ε_{th} ~ 11 eV) becomes to be "transparent" for electrons. Accordingly, the dilution of CF_4, Cl_2 or HBr by argon lowers electron energy loss in inelastic collisions, increases the fraction of "fast" electrons in EEDF and shifts T_e toward higher values.

Table 1

Measured electron temperature (T_e) and ion current density (j_+) as functions of Ar fraction in CF_4 + Ar, Cl_2 + Ar and HBr + Ar gas mixtures

Таблица 1. **Измеренные температура электронов (T_e) и плотность ионного тока (j_+) в зависимости от доли Ar в смесях CF_4 + Ar, Cl_2 + Ar и HBr + Ar**

y_{Ar}	CF_4 + Ar		Cl_2 + Ar		HBr + Ar	
	T_e, eV	j_+, mA/cm^2	T_e, eV	j_+, mA/cm^2	T_e, eV	j_+, mA/cm^2
0	3,26	1,1	2,39	1,5	2,8	1,9
0,2	3,29	1,2	2,51	1,6	2,94	2,1
0,5	3,32	1,4	2,88	1,9	3,15	2,5
0,8	3,47	2,2	3,20	3,2	3,40	3,8

Fig. 1 illustrates the influence of gas mixing ratios on the kinetics of charged species. In pure CF_4 plasma, the total ionization rate is mainly composed by R1: $CF_4 + e = CF_3^+ + F + 2e$ ($k_1 = 1{,}8\cdot10^{-10}$–$2{,}6\cdot10^{-10}$ cm^3/s for 0-80% Ar) while the contributions of R2: $CF_3 + e = CF_3^+ + 2e$ ($k_2 = 2{,}1\cdot10^{-10}$–$2{,}7\cdot10^{-10}$ cm^3/s for 0-80% Ar) and R3: $F + e = F^+ + 2e$ ($k_3 = 8{,}3\cdot10^{-11}$ – $1{,}1\cdot10^{-10}$ cm^3/s for 0-80% Ar) do not exceed 10% and 2%, respectively. The lower rate of R2 is connected with the condition $n_{CF3} << n_{CF4}$ at $k_1 \approx k_2$, and the lowest rate of R3 results from $n_F \approx n_{CF3}$ and $k_3 << k_1, k_2$. The last condition is provided by the higher ionization threshold for F atoms (~17,4 eV) compared with CF_4 (~15,9 eV) and CF_3 (~10 eV) species. The dilution of CF_4 by An introduces the additional ionization channels, such as R4: $Ar + e = Ar^+ + 2e$ ($k_4 = 4{,}0\cdot10^{-10}$ – $5{,}6\cdot10^{-10}$ cm^3/s for 0–80% Ar) and R5: $Ar^m + e = Ar^+ + 2e$ ($k_S = 9{,}0\cdot10^{-8}$–$9{,}9\cdot10^{-8}$ cm^3/s for 0–80% Ar, where $Ar^m = Ar(^3P_0, ^3P_1, ^3P_2)$) as well as results in increasing total ionization frequency $\nu_{iz} \approx k_1n_{CF_4} + k_4n_{Ar} + k_5n_{Ar^m}$ as $2{,}6\cdot10^4$–$1{,}1\cdot10^5$ s^{-1} mainly due to $k_4 > k_1$. The maximum contribution of R5 to ν_{iz} is slightly below 15% for the 20% CF_4 + 80% Ar gas mixture. This is because the condition $k_5 >> k_1, k_4$ is overcompensated by the low density of metastable Ar atoms. In pure Cl_2 plasma, the total ionization rate is composed by 74% R6: $Cl_2 + e = Cl_2^+ + 2e$ ($k_6 = 4{,}2\cdot10^{-10}$–$1{,}6\cdot10^{-9}$ cm^3/s for 0–80% Ar) and 16% R7: $Cl + e = Cl^+ + 2e$ ($k_7 = 1{,}9\cdot10^{-10}$–$9{,}2\cdot10^{-10}$ cm^3/s for 0-80% Ar). Such situation reasonably follows from $n_{Cl2} \approx n_{Cl}$ and $k_6 > k_7$. The rapid increase of T_e toward Ar-rich plasmas causes the same changes for both k_6 Cl_2 (by ~3,9 times for 0–80% Ar) and k_7 (by ~4,7 times for 0–80% Ar) and thus, results in the local increase in $k_6n_{Cl_2} + k_7n_{Cl}$ ($5{,}7\cdot10^4$–$7{,}5\cdot10^4$ s^{-1} for 0–50% Ar) in spite of decreasing n_{Cl_2} and n_{Cl}. Than, in the range of y_{Ar} > >65–70%, the condition $k_4n_{Ar} + k_5n_{Ar^m} > k_6n_{Cl_2} + k_7n_{Cl}$

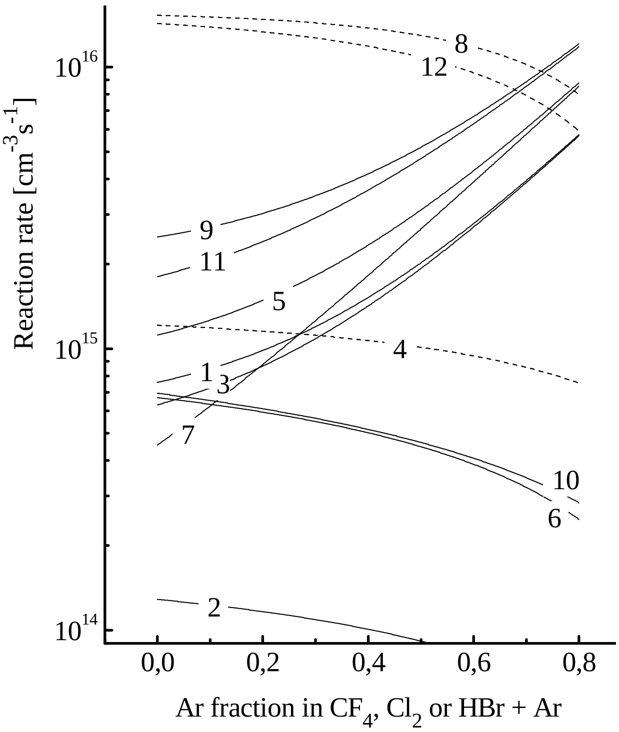


Fig. 1. Kinetics of charged (solid lines) and neutral (dashed lines) species in CF_4 + Ar (1–4), Cl_2 + Ar (5–8) and HBr + Ar (9–12) plasmas: 1, 5 and 9 – total ionization rate; 2, 6 and 10 – total attachment rate; 3, 7 and 11 – electron and ion diffusion rate; 4 – total F atom formation rate; 8 – total Cl atom formation rate; 12 – total Br atom formation rate

Рис. 1. Кинетика заряженных (сплошные линии) и нейтральных (пунктирные линии) частиц в плазме CF_4 + Ar (1 – 4), Cl_2 + Ar (5 – 8) и HBr + Ar (9 – 12): 1, 5 и 9 –суммарные скорости ионизации; 2, 6 и 10 – суммарные скорости прилипания; 3, 7 и 11 –суммарные скорости диффузионной гибели электронов и положительных ионов;
4 – суммарная скорость образования атомов F; 8 – суммарная скорость образования атомов Cl;
12 – суммарная скорость образования атомов Br

takes place. As a result, the parameter ν_{iz} increases monotonically in the range of $5{,}7\cdot10^4$– $9{,}9\cdot10^4$ s^{-1} for 0–80% Ar. In pure HBr plasma, the total ionization rate is represented by three main summands, such as R8: $HBr + e = HBr^+ + 2e$ with $k_8 = 4{,}7\cdot10^{-10}$ – $1{,}2\cdot10^{-9}$ cm^3/s for 0–80% Ar (~45%), R9: $Br_2 + e = Br_2^+ + 2e$ with $k_9 = 9{,}2\cdot10^{-10}$–$2{,}1\cdot10^{-9}$ cm^3/s for 0-80% Ar (~28%) and R10: $Br + e = Br^+ + 2e$ with $k_{10} = 4{,}8\cdot10^{-10}$–$1{,}1\cdot10^{-9}$ cm^3/s for 0–80% Ar (~27%). The noticeable contributions from Br_2 and Br are connected with the quite high densities of these species as well as with the conditions of $k_9 > k_8$ and $k_{10} \approx k_S$. An increase in y_{Ar} results in increasing ionization rate coefficients for HBr, Br_2 and Br species, so that the parameter $k_8n_{HBr} + k_9n_{Br2} + k_{10}n_{Br}$ keeps the almost constant value of ~$6{,}5\cdot10^4$ s^{-1} up to 50% Ar. At the same time, the total effect of R4 and R5 begins to contribute the total ionization frequency from, at least, 40% Ar in the

HBr +Ar gas mixture. That is why the parameter ν_{iz} increases monotonically toward Ar-rich plasmas as $6{,}5 \cdot 10^4$–$1{,}0 \cdot 10^5$ s^{-1}.

From the above data, it can be understood that the total ionization frequencies in pure halogen gas plasmas are rated as ν_{iz}(HBr) > ν_{iz}(Cl_2) > ν_{iz}(CF_4). However, the model-predicted n_e does not follow this rule (Fig. 2). The much lower frequency of the dissociative attachment for CF_4 ($k_{11}n_{CF4}$ = $4{,}8 \cdot 10^3$ s^{-1}, where R11: CF_4 + e = CF_3 + F^-) compared with Cl_2 ($k_{12}n_{Cl2}$ = $3{,}3 \cdot 10^4$ s^{-1}, where R12: Cl_2 + e = Cl + Cl^-) provides the lower decay rate for electrons and thus, results in n_e(CF_4) > n_e(Cl_2) in spite of ν_{iz}(Cl_2) > ν_{iz}(CF_4). At the same time, the condition $k_{12}n_{Cl2}$ > $k_{13}n_{HBr}$ + $k_{13}n_{Br2}$ = =$1{,}9 \cdot 10^4$ s^{-1}, where R13: HBr + e = H + Br^- and R14: Br_2 + e = Br + Br^- does not contradict with ν_{iz}(HBr) > >ν_{iz}(Cl_2) and provides n_e(HBr) > n_e(Cl_2). Therefore, under one and the same operation condition, the highest n_e was found for the CF_4 plasma, and the lowest one is for the Cl_2 plasma. An increase in Ar mixing ratio results in monotonically increasing n_e in the ranges of $2{,}8 \cdot 10^{10}$–$9{,}8 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} for CF_4 + Ar, $2{,}0 \cdot 10^{10}$-$9{,}1 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} for Cl_2 + Ar and $3{,}6 \cdot 10^{10}$–$1{,}2 \cdot 10^{11}$ cm^{-3} for HBr + Ar at 0–80% Ar (Fig. 2). This effect is supported by the simultaneous increase in ν_{iz} and decrease in ν_{da} due to the decreasing fraction of the electronegative component in a feed gas. The densities of negative ions in pure halogen gas plasmas stand as n_{F^-} = $2{,}6 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} < n_{Cl^-} = $5{,}2 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} < <n_{Br^-} = $6{,}3 \cdot 10^{10}$ cm^{-3}, as follows from the corresponding attachment rates (Fig. 1). The higher attachment rate in HBr plasma, in spite of $k_{13} < k_{12}$, is connected with the lower dissociation degree for HBr molecules, the noticeable (~20%) contribution from R14 and the higher electron density. The last reason lowers the n_{Br^-}/n_e ratio compared with the n_{Cl^-}/n_e, so that the highest electronegativity was found for the Cl_2 plasma. An increase in Ar mixing ratio results in monotonically decreasing attachments rates, absolute (n_{F^-} = =$2{,}6 \cdot 10^{10}$-$9{,}3 \cdot 10^9$, n_{Cl^-} = $5{,}2 \cdot 10^{10}$–$3{,}0 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} and n_{Br^-} = $6{,}3 \cdot 10^{10}$–$2{,}5 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} at 0–80% Ar) and relative (n_{F^-}/n_e = 0,96-0,13, n_{Cl^-}/n_e = 2,6–0,3 and n_{Br^-}/n_e = =1,8–0,2 at 0-80% Ar) densities of negative ions. The measured densities of positive ions in pure CF_4, Cl_2 and HBr plasmas are scaled as the corresponding ionization rates. The obtained increase in n_+ with increasing y_{Ar} ($5{,}3 \cdot 10^{10}$–$8{,}2 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} for CF_4 + Ar, $7{,}2 \cdot 10^{10}$–$1{,}2 \cdot 10^{11}$ cm^{-3} for Cl_2 + Ar and $9{,}9 \cdot 10^{10}$-$1{,}4 \cdot 10^{11}$ cm^{-3} for HBr + Ar at 0-80% Ar, see Fig. 2) is provided by both increasing ionization rates and decreasing decay rates of positive ions through ion-ion recombination in bulk plasma.

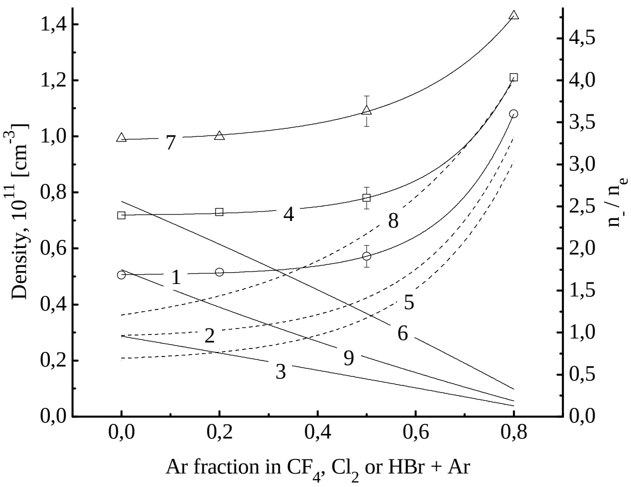


Fig. 2. Measured and model-predicted densities of charged species in CF_4 + Ar (1–3), Cl_2 + Ar (4–6) and HBr + Ar (7–9) plasmas: 1, 4 and 7 – total density of positive ions; 2, 5 and 8 – electron density; 3, 6 and 9 – relative density of negative ions

Рис. 2. Измеренные и расчетные концентрации заряженных частиц в плазме CF_4 + Ar (1 – 3), Cl_2 + Ar (4 – 6) и HBr + Ar (7 – 9): 1, 4 и 7 – суммарная концентрация положительных ионов; 2, 5 и 8 – концентрация электронов; 3, 6 и 9 –относительная концентрация отрицательных ионов

From Refs. [31-34], it can be understood that the rate of physical etching pathway, including both physical sputtering of surface atoms and ion-stimulated desorption of reaction products in ion-assisted chemical reaction, is given by $Y_S\Gamma_+$, where $\Gamma_+ \approx j_+/e$ is the total flux of positive ions on the etched surface, and Y_S is the ion-type-averaged sputtering yield. For the ion bombardment energy ε_i < 500 eV, one can assume $Y_S \sim \sqrt{M_i\varepsilon_i}$ [31, 32], where M_i is the effective ion molar mass, and ε_i depends of both negative dc bias U_{dc} and floating potential U_f as $\varepsilon_i \approx e|-U_f-U_{dc}|$. Therefore, the relative change of physical etching pathway with variations of input process condition, including gas mixing ratios, can be characterized by the parameter $\sqrt{M_i\varepsilon_i}\Gamma_+$. An increase in y_{Ar} in all three gas mixtures results in decreasing $-U_{dc}$ at W_{dc} = =const (Fig. 3) and thus, in decreasing ion bombardment energy (ε_i = 395–267 eV in CF_4 + Ar, 407–288 eV in Cl_2 + Ar and 458-264 eV in HBr + Ar at 0–80% Ar). At the same time, the ion flux follows the behavior of j_+ (Table) and increases toward Ar-rich plasmas. From Fig. 3, it can be seen that, in the range of y_{Ar} < 0,5, the opposite changes of $\sqrt{M_i\varepsilon_i}$ and Γ_+ compensate one each other that results in $\sqrt{M_i\varepsilon_i}\Gamma_+ \approx$ const. However, the furthermore increase in y_{Ar} causes an increase in ion energy flux, so that the overall relative change of $\sqrt{M_i\varepsilon_i}\Gamma_+$ in the range of 0-80% Ar is by 1,7 times in CF_4 + Ar, by 1,6 times in Cl_2 + Ar and by 1,2 times in

HBr + Ar. According to the absolute values of $\sqrt{M_i \varepsilon_i} \Gamma_+$, the most advantageous conditions for the sputtering of both etched surface atoms and reaction products are in HBr + Ar plasma, and the worse conditions for the physical etching pathway are in CF_4 + Ar plasma.

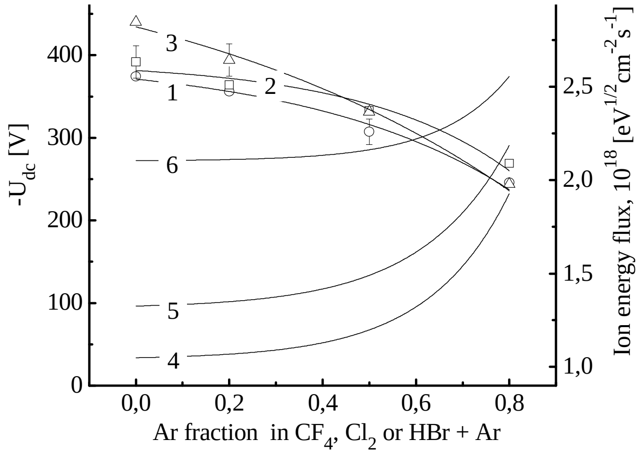
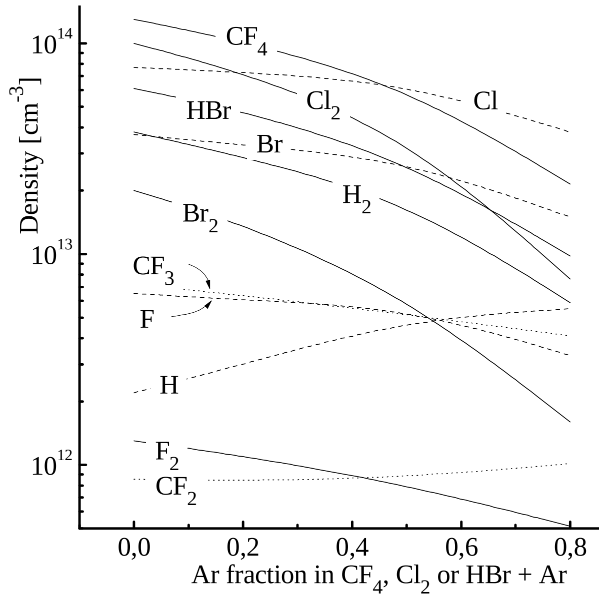


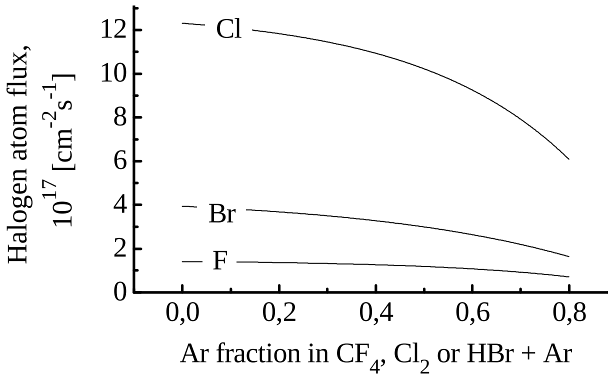
Fig. 3. Energy and particle fluxes of positive ions as functions of Ar fraction in CF_4 + Ar (1, 4), Cl_2 + Ar (2, 5) and HBr + Ar (3, 6) gas mixtures: measured negative dc bias (1 – 3) and model-predicted ion energy flux (4 – 6)

Рис. 3. Энергии и потоки положительных ионов в зависимости от доли Ar в смесях CF_4 + Ar (1, 4), Cl_2 + Ar (2, 5) и HBr + Ar (3, 6): измеренный отрицательный потенциал на подложкодержателе (1–3) и расчетные потоки энергии ионов (4 – 6)

Among the neutral species in CF_4 + Ar, Cl_2 + +Ar and HBr + Ar plasmas, the halogen atoms (F, Cl and Br) are of primary interest for the dry etching process analysis. In pure CF_4 plasma, the formation of F atoms is mainly provided by ~52% R1, ~30% R15: CF_4 + e = CF_3 + F + e ($k_{15} = 1{,}0\cdot 10^{-10}$–$1{,}4\cdot 10^{-10}$ cm^3/s for 0–80% Ar) and ~10% R16: CF_3 + e = CF_2 + F + e ($k_{16} = 6{,}6\cdot 10^{-10}$–$7{,}7\cdot 10^{-10}$ cm^3/s for 0-80% Ar). In pure Cl_2 plasma, the single source of Cl atoms is R17: Cl_2 + +e = 2Cl + e ($k_{17} = 7{,}7\cdot 10^{-8}$–$1{,}2\cdot 10^{-8}$ cm^3/s for 0–80% Ar) while in pure HBr plasma the Br atoms are mainly generated through R18: HBr + e = H + Br + e (~19%), R19: Br_2 + e = 2Br + e (~55%) and R20: H + Br_2 = HBr + Br (~21%). The domination of R19 and R20 over R18 is connected with the relatively high density of Br_2 molecules which is supported by fast Br → Br_2 recombination on reactor walls as well as with $k_{19} = 1{,}1\cdot 10^{-8}$–$1{,}4\cdot 10^{-10}$ cm^3/s >> $k_{18} = 1{,}3\cdot 10^{-9}$ – $2{,}1\cdot 10^{-9}$ cm^3/s for 0-80% Ar. An increase in Ar fraction in a feed gas shows the similar influence on the formation kinetics of F, Cl and Br atoms and thus, on their densities in all three gas systems (Fig. 4(a)).



a



b

Fig. 4. Model-predicted densities (a) and fluxes (b) of ground-state neutral species as functions of Ar fraction in CF_4 + Ar, Cl_2 + Ar and HBr + Ar gas mixtures

Рис. 4. Расчетные концентрации (a) и потоки (b) невозбужденных нейтральных частиц в зависимости от доли Ar в смесях CF_4 + Ar, Cl_2 + Ar и HBr + Ar

The simultaneous increase in dissociation rate coefficients (due to the change of T_e) and n_e results in the noticeable increase in the frequencies of the dissociative collisions for electrons toward Ar-rich plasmas: $(k_1 + k_{15})n_e$ = 8–28 s^{-1}, $k_{17}n_e$ = 155–1000 s^{-1}, $k_{18}n_e$ = =47–252 s^{-1} and $k_{19}n_e$ = 388–1640 s^{-1} for 0-80% Ar. Though this effect is partially aligned by the decreasing fractions of the halogen-containing species in the feed gas, the formation rates and densities of F, Cl and Br atoms change non-linearly and decrease much slower than the parameter 1-y_{Ar}. As can be seen from Fig. 3, the twofold dilution of the halogen-containing component by argon (i.e. when y_{Ar} = 0,5) lowers the densities of F and Cl atoms only by 1,2 times, and the density of Br atoms by 1,5 times. Therefore, the addition of Ar leads to an increase in electron-impact dissociation efficiencies and dissociation degrees for CF_4, Cl_2 and HBr molecules. Another remarkable issue is that, under the give set of operating conditions, the stepwise dissociations involving metastable Ar($^3P_{0,1,2}$) species do not contribute the formation of F, Cl or Br atoms in corresponding gas systems. The reason is the low density of metastable atoms (~ $1{,}2\cdot 10^{11}$ cm^{-3} in CF_4 + Ar plasma, ~ $8{,}8\cdot 10^{10}$ cm^{-3} in Cl_2 + Ar plasma and ~ $1{,}0\cdot 10^{11}$ cm^{-3} in HBr + Ar at 80% Ar) due to both quite low excitation rate through R21: Ar + e = Ar^m + e (ε_{th} ~ 11,6 eV) and high decay rate on reactor walls.

According to Refs. [31-33], the rate of the chemical pathway of ion-assisted chemical reaction is $\gamma_R \Gamma_X$, where $\Gamma_X \approx 0{,}25 n_X \upsilon_T$ is the flux of atomic species with the volume density of n_X, and γ_R is the probability of chemical reaction. Figure 4(b) shows that the fluxes of F, Cl and Br atoms follow the behavior of their densities in bulk plasma and keep the same quantitative ratios as was mentioned for n_F, n_{Cl} and n_{Br}. Therefore, in the case of high volatile reaction products and close reaction probabilities, the highest rate of chemical etching pathway is expected in Cl_2 + Ar plasma, and the lowest one – in the CF_4 + Ar plasma. In the case of low volatile reaction products, which can be removed from the etched surface only by the ion-stimulated desorption, γ_R depends on ion energy flux through the fraction of free surface acceptable for the adsorption of the etchant species [33, 34]. In this case, the absolute etching rates are affected by both Γ_X and $\sqrt{M_i \varepsilon_i \Gamma_+}$. Since these parameters show the opposite changes vs. y_{Ar}, one can easily expect the non-monotonic changes in the etching rates toward Ar-rich plasmas. Really, such effects have been repeatedly mentioned by experiments in CF_4 + Ar, Cl_2 + Ar and HBr + Ar plasmas [1-4].

REFERENCES

1. **Sugano T.** Applications of plasma processes to VLSI technology. New York: Wiley. 1990. 567 p.
2. **Rooth J.R.** Industrial Plasma Engineering. Philadelphia: IOP Publishing LTD. 1995. 620 p. DOI: 10.1201/9781420050868.
3. **Roosmalen A.J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.H.** Dry etching for VLSI. New-York:Plenum Press. 1991. 490 p. DOI:10.1007/978-1-4899-2566-4.
4. **Wolf S., Tauber R.N.** Silicon Processing for the VLSI Era. V. 1. Prosess Technology. New York: Lattice Press. 2000. 416 p.
5. **Rossnagel S.M., Cuomo J.J., Westwood W.D.** Handbook of plasma processing technology. Park Ridge: Noyes Publications. 1990. 338 p.
6. **Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.** Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc. 1994. 757 p.
7. **Efremov A. M., Kim D.-P., Kim C.-I.** Effect of gas mixing ratio on gas-phase composition and etch rate in an inductively coupled CF_4/Ar plasma. *Vacuum.* 2004. V.75. P. 133. DOI:10.1016/j.vacuum.2004.01.077.
8. **Kimura T., Noto M.** Experimental study and global model of inductively coupled CF_4/O_2 discharges. *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 063303. DOI:10.1063/1.2345461.
9. **Kimura T., Ohe K.** Probe measurements and global model of inductively coupled Ar/CF_4 discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* 1999. V. 8. P. 553. DOI:10.1088/0963-0252/8/4/305.
10. **Plumb I. C., Ryan K. R.** A model of chemical processes occurring in CF_4/O_2 discharges used for plasma etching. *Plasma Chem. Plasma Proc.* 1986. V. 6. P. 205. DOI:10.1007/BF00575129.
11. **Gogolides E., Stathakopolous M., Boudouvis A.** Modelling of radio frequency plasmas in tetrafluoromethane (CF_4): the gas phase physics and the role of negative ion detachment. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1994. V. 27. P. 1878. DOI:10.1088/0022-3727/27/9/011.
12. **Chun I., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H.** A comparative study of CF_4/O_2/Ar and C_4F_8/O_2/Ar plasmas for dry etching applications. *Thin Solid Films.* 2015. V. 579. P. 136. DOI:10.1016/j.tsf.2015.02.060.
13. **Ullal S.J., Godfrey A.R., Edelberg E., Braly L., Vahedy V., Aydil E.S.** Effect of chamber wall conditions on Cl and Cl_2 concentrations in an inductively coupled plasma reactor. *J. Vac. Sci. Technol.* A. 2002. V. 20. P. 43. DOI:10.1116/1.1421602.
14. **Yonemura S., Nanbu K., Sakai K.** Electron energy distributions in inductively coupled plasma: comparison of chlorine discharge with argon discharge. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002. V. 41. P. 6189. DOI:10.1143/JJAP.41.6189.
15. **Malyshev M.V., Donnelly V.M.** Diagnostics of chlorine inductively coupled plasmas. Measurement of electron temperatures and electron energy distribution functions. *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. P. 1642. DOI:10.1063/1.372072.
16. **Malyshev M.V., Fuller N.C.M., Bogart K.H.A., Donnelly V.M., Herman I.P.** Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas: Measurement of Cl_2^+ and Cl^+ densities. *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. P. 2246. DOI:10.1063/1.1288156.
17. **Efremov A.M., Kim G.-H., Kim J.-G., Kim C.-I.** Self-consistent global model for inductively coupled Cl_2 plasma: Comparison with experimental data and application for the etch process analysis. *Thin Solid Films.* 2007. V. 515. P. 5395. DOI:10.1016/j.tsf.2007.01.027.
18. **Efremov A.M., Kim G.-H., Kim J.-G., Bogomolov A.V., Kim C.-I.** Applicability of self-consistent global model for characterization of inductively coupled Cl_2 plasma. *Vacuum.* 2007. V. 81. P. 669. DOI:10.1016/j.vacuum.2006.09.017.
19. **Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K.** Model-based analysis of plasma parameters and active species kinetics in Cl_2/X (X=Ar, He, N_2) inductively coupled plasmas. *J. Electrochem.* Soc. 2008. V. 155. P. D777. DOI:10.1149/1.2993160.
20. **Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K.** A model-based analysis of plasma parameters and composition in HBr/X (X=Ar, He, N_2) inductively coupled plasmas. *J. Electrochem.* Soc. 2010. V. 157. P. H574. DOI:10.1149/1.3362943.

21. **Efremov A., Kim Y., Lee H.-W., Kwon K.-H.** A comparative study of HBr-Ar and HBr-Cl_2 plasma chemistries for dry etch applications. *Plasma Chem. Plasma Proc*. 2011. V. 31. P. 259. DOI:10.1007/s11090-010-9279-7.
22. **Efremov A., Kim J.H., Kwon K.-H.** A model-based comparative study of HCl and HBr plasma chemistries for dry etching purposes. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35. P. 1129. DOI:10.1007/s11090-015-9639-4.
23. **Johnson E.O., Malter L**. A floating double probe method for measurements in gas discharges. *Phys. Rev*. 1950. V. 80. P. 58. DOI:10.1103/PhysRev.80.58.
24. **Sugavara M.** Plasma etching: Fundamentals and applications. New York:Oxford University Press. 1998. 469 p.
25. **Lee C., Lieberman M.A.** Global model of Ar, O_2, Cl_2, and Ar/O_2 high-density plasma discharges. *J. Vac. Sci. Technol.* A. 1995. V. 13. P. 368. DOI:10.1116/1.579366.
26. **Ashida S., Lieberman M.A.** Spatially averaged (global) model of time modulated high density chlorine plasmas. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. V. 36. P. 854. DOI:10.1143/JJAP.36.854.
27. **Hsu C.-C., Nierode M.A., Coburn J.W., Graves D.B.** Comparison of model and experiment for Ar, Ar/O_2 and Ar/O_2/Cl_2 inductively coupled plasmas. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. P. 3272. DOI:10.1088/0022-3727/39/15/009.
28. **Christophorou L.G., Olthoff J.K., Rao M.V.V.S.** Electron interactions with CF_4. *J. Phys. chem. Ref. Data* 1996. V. 25. P. 1341. DOI:10.1063/1.555986.
29. **Christophorou L.G., Olthoff J.K.** Electron interactions with Cl_2. *J. Phys. chem. Ref. Data* 1999. V. 28. P. 131. DOI:10.1063/1.556036.
30. **Peterson L.R., Allen Jr. J.E.,** Electron impact cross sections for argon. *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. P. 6068. DOI:10.1063/1.1677156.
31. **Jin W., Vitale S.A., Sawin H.H.** Plasma-surface kinetics and simulation of feature profile evolution in Cl_2+HBr etching of polysilicon. *J. Vac. Sci. Technol.* A. 2002. V. 20. P. 2106. DOI:10.1116/1.1517993.
32. **Gray D.C., Tepermeister I., Sawin H.H.** Phenomenological modeling of ion enhanced surface kinetics in fluorine-based plasma etching. *J. Vac. Sci. Technol*. B. 1993. V. 11. P. 1243. DOI:10.1116/1.586925.
33. **Lee C., Graves D.B., Lieberman M.A.** Role of etch products in polysilicon etching in a high-density chlorine discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.* 1996. V. 16. P. 99. DOI:10.1007/BF01465219.
34. **Efremov A.M., Kim D. P., Kim C.-I.** Simple model for ion-assisted etching using Cl_2/Ar inductively coupled plasma: effect of gas mixing ratio. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2004. V. 32. P. 1344. DOI:10.1109/TPS.2004.828413.

Поступила в редакцию 30.05.2016
Принята к опубликованию 27.06.2016

Received 30.05.2016
Accepted 27.06.2016

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5399

Для цитирования:
Зорин А.В., Чанышева А.Р., Зорин В.В. Синтез янтарной кислоты и ее замещенных производных в реакциях α-карбанионов ацилатов с хлорацетатом натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 19–23.
For citation:
Zorin A.V., Chanysheva A.R., Zorin V.V. Synthesis of succinic acid and its substituted derivatives in reactions of acylate α-carbanions with sodium chloroacetate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 10. P. 19–23.

УДК: 547.712.:547.124

А.В. Зорин, А.Р. Чанышева, В.В. Зорин

Александр Владимирович Зорин (✉), Алия Рафаэлевна Чанышева, Владимир Викторович Зорин
Кафедра биохимии и технологии микробиологических производств, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Россия, 450062
E-mail: chemist.518@mail.ru (✉), aliyach@mail.ru

СИНТЕЗ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В РЕАКЦИЯХ α-КАРБАНИОНОВ АЦИЛАТОВ С ХЛОРАЦЕТАТОМ НАТРИЯ

Взаимодействие α-карбанионов ацилатов лития, генерируемых металлированием уксусной, масляной, изомасляной, валериановой, изовалериановой и фенилуксусной кислот диизопропиламидом лития, с промышленно доступным хлорацетатом натрия в тетрагидрофуране в атмосфере аргона при нормальных условиях приводит к образованию соответственно янтарной, 2-этилянтарной, 2,2-диметилянтарной, 2-пропилянтарной, 2-изопропилянтарной и 2-фенилянтарной кислот с выходами 27-96%.

Ключевые слова: дикарбоновые кислоты, металлирование, нуклеофильное замещение, хлорацетат натрия, CH-кислоты

UDC: 547.712.:547.124

A.V. Zorin, A.R. Chanysheva, V.V. Zorin

Alexandr V. Zorin (✉), Aliya R. Chanysheva, Vladimir V. Zorin
Department of Biochemistry and Technology of Microbiological Production, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov str. 1, Ufa, 450062, Russia
e-mail: chemist.518@mail.ru (✉), aliyach@mail.ru

SYNTHESIS OF SUCCINIC ACID AND ITS SUBSTITUTED DERIVATIVES IN REACTIONS OF ACYLATE α-CARBANIONS WITH SODIUM CHLOROACETATE

Most approaches to the synthesis of dicarboxylic acids lead to formation of symmetrically substituted dicarboxylic acids. Interaction of iodoacetic acid salt with metallated cyclopropylacetic acid at -78 ° C gives asymmetrically substituted 2-cyclopropylsuccinic acid with high yield (93%). Industrially available monochloroacetic acid is more attractive precursor for creating preparative methods of synthesis of asymmetrically substituted derivatives of succinic acid. Thus, it is expected that the substitution of the chlorine will proceed less efficiently than iodine.The

possibility of synthesis of asymmetrically substituted succinic acids based on sodium chloroacetate and different metallated carboxylic acids have been studied. The conditions in which sodium chloroacetate effectively reacts with α-carbanions of lithium acylates have been found. Interaction of α -carbanions of lithium acylates generated from acetic, butyric, isobutyric, valeric, isovaleric and phenylacetic acids with lithium diisopropylamide with sodium chloroacetate in tetrahydrofurane medium at normal conditions under argon atmosphere during 24 hours, leads to formation of succinic acid (68% yield), and asymmetrically substituted 2-ethylsuccinic, 2,2-dimethylsuccinic, 2-propylsuccinic, 2-isopropylsuccinic and 2-phenylsuccinic acids with 58, 27, 46, 38 and 96% yields, respectively.Yields of dicarboxylic acids depend on α -carbanions structure. Increase in chain size and branching of the alkyl substituent in α-carbanions, as well as the transition from α-carbanions with anionic center at the primary α-carbon atom to α-carbanion with an anionic center at the secondary and then tertiary α- carbon atom leads to reduction of dicarboxylic acids yields. Reaction with metallated phenylacetic acid gives most effective yield.

Key words: dicarboxylic acids, metallation, nucleophilic substitution, sodium chloroacetate, CH-acids

Дикарбоновые кислоты и их производные находят широкое применение. В медицине они используются для приготовления различных кремов, мазей, гидрогелей, системах доставки лекарственных веществ к участку действия, их производные используются для профилактики множества заболеваний и являются стимуляторами многих функций организма. Кроме того, они обладают антиоксидантными свойствами, антибактериальной и фунгицидной активностью. Благодаря стимулирующему эффекту, дикарбоновые кислоты усиливают ростовые процессы во всех органах [1]. Они также применяются для производства полиамидов, полиэфиров и полиуретанов, жидких кристаллов, отдушек, пластификаторов, синтетических смазочных материалов, клеев, красок, лаков и др. [2, 3].

Во многих случаях в основе способов получения дикарбоновых кислот лежат методы синтеза одноосновных кислот, причем карбоксильные группы могут вводиться в молекулу одновременно и последовательно. Например, омыление динитрилов, окисление окси- и оксокислот с первичными гидроксильной или карбонильной группами приводит к образованию дикарбоновых кислот [4, 5].

Дикарбоновые кислоты, как и монокарбоновые, образуются в реакциях окисления, идущих с расщеплением молекулы органических веществ [4, 5].

Существуют также специальные синтетические способы получения высших дикарбоновых кислот из низших. Электролиз солей кислых эфиров двухосновных кислот приводит к средним эфирам высших двухосновных кислот. Этим путем из малоновой кислоты можно получать янтарную кислоту, из янтарной кислоты – адипиновую кислоту и их гомологи, а из глутаровой кислоты – пробковую и т.д. [4, 5].

Окислением циклогексана азотной кислотой, окислами азота, кислородом, воздухом и озоном получают адипиновую кислоту [4, 5].

При взаимодействии α-карбанионов, генерируемых металлированием соответствующих малонового и ацетоуксусного эфиров или карбоновых кислот, с иодом и другими окислительными реагентами, образуются продукты окислительного сочетания – симметрично замещенные янтарные кислоты и эфиры ди- и тетракарбоновых кислот [6-11]. Другие дикарбоновые кислоты образуются в результате нуклеофильного замещения брома в дибромалканах, содержащих удаленные терминальные бромметильные группы, под действием α-карбанионов ацилатов [12, 13].

Известные подходы к синтезу дикарбоновых кислот приводят в основном к симметрично замещенным дикарбоновым кислотам.

В работе [14] было показано, что при взаимодействии соли иодуксусной кислоты с металлированной циклопропилуксусной кислотой при -78 °C с высоким выходом (93%) образуется 2-циклопропилянтарная кислота.

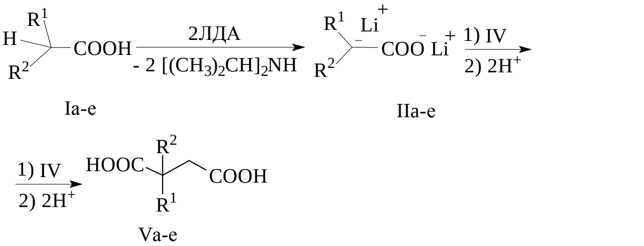
Промышленно доступная монохлоруксусная кислота является более привлекательным сырьем для создания препаративных методов синтеза несимметрично замещенных производных янтарной кислоты. При этом следует ожидать, что замещение хлора будет протекать менее эффективно, чем замещение иода.

Нами изучена возможность получения несимметрично замещенных янтарных кислот на основе хлорацетата натрия и различных по строению металлированных карбоновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрагидрофуран осушали $LiAlH_4$ и перегоняли при атмосферном давлении. Использовали коммерческий диизопропиламид лития фирмы Merck. Для создания инертной атмосферы использовали аргон марки А. Использовали промышленный хлорацетат натрия без дополнительной очистки. Исходные карбоновые кислоты выдерживали над P_2O_5 и перегоняли.

Спектры ЯМР записаны на спектрометре BrukerAM-300 [300 (^{1}H), 75,47 МГц (^{13}C)] относительно ТМС, в качестве растворителя использовали $CDCl_3$-d_1+CF_3COOH. Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30м×0,25мм×0,25 мкм), температура испарителя 280 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 280 °С со скоростью 10 °С/мин, газ-носитель – гелий (1,1 мл/мин).



R^1= H; R^2= H (Ia, Va), R^1= H; C_2H_5 (Iб, Vб), R^1= CH_3; R^2= CH_3 (Iв, Vв), R^1= H; R^2=C_3H_7 (Iг, Vг),
R^1= H; R^2=$CH(CH_3)_2$ (Iд, Vд), R^1= H; R^2=C_6H_5 (Ie, Ve).

Взаимодействие металлированных карбоновых кислот с хлорацетатом натрия осуществляли по следующей методике. К раствору диизопропиламида лития (0,02 моля) в 30 мл тетрагидрофурана, охлажденному до 0 – 5 °С, в атмосфере аргона при перемешивании прибавляли 0,01 моля карбоновой кислоты (Ia-Ie), растворенной в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Реакционную смесь нагревали до 35 – 40 °С и перемешивали 30 – 40 мин. Затем колбу охлаждали до 20 – 25 °С, добавляли в реакционную смесь 0,01 моля хлорацетата натрия (IV) и перемешивали в течение 24 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 30 – 40 мл дистиллированной воды. Водный слой обрабатывали соляной кислотой до pH 1 и экстрагировали диэтиловым эфиром (6×30 мл). Эфирные вытяжки сушили $MgSO_4$. После упаривания эфира образовывались кристаллы янтарной (Va), 2-этилянтарной (Vб), 2,2-диметилянтарной (Vв), 2-пропилянтарной (Vг), 2-изопропилянтарной (Vд) и 2-фенилянтарной (Ve) кислот, соответственно.

Янтарная кислота (Va). $T_{пл.}$ = 188 – 189 °С. Спектр ЯМР ^{1}Н, δ, м.д.: 2,40 с (4Н, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}С, δ_C, м.д.: 28,54 (CH_2), 179,63 (С=О). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %):101 (15), 100 (49), 74 (69), 72 (18), 56 (36), 55 (95), 45 (100), 44 (41), 43 (15), 42 (13), 40 (15). Найдено, %: С 41,02; Н 5,14. Вычислено, %: С 40,65; Н 5,08.

2-Этилянтарная кислота (Vб). $T_{пл}$ = 96 – 98 °С. Спектр ЯМР ^{1}Н, δ, м. д.: 0,9 т (3Н, CH_3), 1,4-1,7 м (2Н, CH_2), 2,4-2,45 м (Н, СН), 2,4-2,7 м (2Н, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}С, δ_C, м. д.: 10,56 (С, CH_3), 24,83 (С, CH_2), 34,79 (С, CH_2), 42,54 (С, СН), 179,34 (С, С=О), 182,26 (С, С=О). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 101 (6), 97 (9), 88 (100),83 (8), 73 (12), 71 (9), 69 (18),57 (17), 55 (23), 43 (20), 41 (29). Найдено, %: С 49,22; Н 6,76. Вычислено, %: С 49,32; Н 6,89.

2,2-Диметилянтарная кислота (Vв). $T_{пл.}$ = 134 – 137 °С. Спектр ЯМР ^{1}Н, δ, м. д.: 1,33 с (6Н, CH_3), 2,75 с (2Н, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}С, δ_C, м. д.: 24,63 (2С, CH_3), 40,23 (С, С), 43,84 (С, CH_2), 174,93 (С, С=О), 179,17 (С, С=О). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 88 (100), 84 (49), 83 (25), 73 (52), 70 (46), 69 (80), 59 (34), 56 (15), 55 (30), 45 (19), 44 (46), 43 (43), 42 (19), 41 (88), 40 (28). Найдено, %: С 48,54; Н 6,79. Вычислено, %: С 49,32; Н 6,89.

2-Пропилянтарная кислота (Vг). $T_{пл.}$ = 98 – 101 °С. Спектр ЯМР ^{1}Н, δ, м. д.: 0,89 т (3Н, CH_3), 1,14-1,8 м (4Н, CH_2), 2,5-2,55 м (Н, СН), 2,4-2,75 м (2Н, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}С, δ_C, м. д.: 12,12 (С, CH_3), 19,15 (С, CH_2), 33,01 (С, CH_2), 34,44 (С, CH_2), 40,34 (С, СН), 178,56 (С, С=О), 181,72 (С, С=О). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 118 (23), 114 (19), 101 (43), 100 (100), 97 (10), 83 (25), 73 (46), 72 (15), 70 (21), 69 (21), 60 (15), 55 (80), 45 (29), 44 (16), 43 (28), 42 (40), 41 (55). Найдено, %: С 51,91; Н 7,43. Вычислено, %: С 52,49; Н 7,55.

2-Изопропилянтарная кислота (Vд). $T_{пл.}$ = =98 – 105 °С. Спектр ЯМР ^{1}Н, δ, м. д.: 0,9 т (6Н, CH_3), 1,9-2,0 м (Н, СН), 2,45-2,6 м (Н, СН), 2,7-2,8 м (2Н, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}С, δ_C, м. д.: 15,30 (С, CH_3), 17,73 (С, CH_3), 30,61 (С, СН), 34,64 (С, CH_2), 46,8 (С, СН), 170,73 (С, С=О), 174,28 (С, С=О). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 143 (34), 124 (20), 122 (32), 118 (26), 111 (17), 109 (26), 107 (46), 101 (20), 97 (32), 96 (14), 89 (14), 83 (46), 82 (58), 77 (16), 69

(39), 57 (14), 56 (74), 55 (100), 53 (16), 43 (96), 42 (21), 41 (99). Найдено, %: C 51,62; H 7,41. Вычислено, %: C 52,49; H 7,55.

2-Фенилянтарная кислота (Ve). $T_{пл.}$ = 162 – 165 °C. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 2,5-3,2 м (2H, CH_2), 3,85т (H, CH), 7,3-7,7 м (5H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C, δ_C, м. д.: 36,73 (C, CH_2), 47,01 (C, CH), 126,82 (2C, CH_{Ar}), 127,54 (C, CH_{Ar}), 129,01 (2C, CH_{Ar}), 135,45 (C, C_{Ar}), 178,40 (C, C=O), 179,64 (C, C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 176 (12), 150 (15), 148 (29), 107 (23), 105 (18), 104 (100), 103 (38), 91 (38), 79 (29), 78 (29), 7 (38), 51 (25), 44 (15). Найдено, %: C 61,32; H 4,77. Вычислено, %: C 61,8; H 5,15.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований были найдены условия, при которых хлорацетат натрия достаточно эффективно вступает в реакцию с α-карбанионами ацилатов лития, генерируемыми из монокарбоновых кислот, и целевые продукты образуются с удовлетворительными выходами.

Установлено, что при взаимодействии α-карбанионов (IIa-e) ацилатов лития, полученных металлированием уксусной (Ia), масляной (Iб), изомасляной (Iв), валериановой (Iг), изовалериановой (Iд) и фенилуксусной (Ie) кислот с помощью диизопропиламида лития (ЛДА – III), с хлорацетатом натрия (IV) в ТГФ в атмосфере аргона при 20 – 25 °C в течение 24 ч при мольном соотношении реагентов (Ia-e):(III):(IV) = 1:2:1 образуются литиевые соли соответствующих дикарбоновых кислот, при обработке которых соляной кислотой выделяются янтарная кислота (Va) и соответствующие ее производные: 2-этилянтарная (Vб), 2,2-диметилянтарная (Vв), 2-пропилянтарная (Vг), 2-изопропилянтарная (Vд) и 2-фенилянтарная (Ve) кислоты с выходами 27 – 96%.

Из сопоставления полученных результатов в таблице с данными работы [14] следует, что нуклеофильное замещение атома хлора на α-оксикарбонилалкильный остаток в хлоруксусной кислоте протекает менее эффективно, чем в иодуксусной кислоте.

Анализ выхода дикарбоновых кислот (таблица) показывает, что с увеличением размера и разветвленности алкильного заместителя в α-карбанионах, а также при переходе от α-карбанионов с анионным центром при первичном α-атоме углерода к α-карбанионам с анионным центром при вторичном и при третичном α-атоме углерода выходы дикарбоновых кислот снижаются. Наиболее эффективно реакция протекает с металлированной фенилуксусной кислотой.

Таблица

Выходы дикарбоновых кислот в реакции α-карбанионов ацилатов лития, генерируемых при действии ЛДА (III) на карбоновые кислоты (Ia-Ie) с хлорацетатом натрия (IV)

***Table.* Yields of dicarboxylic acids in the reaction of lithium acylate α-carbanions, generated by LDA (III) metallation of carboxylic acids(Ia-Ie), with sodium chloroacetate (IV)**

Исходное соединение	Продукты реакции	Выход, % от теоретического
Ia	Va	68
Iб	Vб	58
Iв	Vв	27
Iг	Vг	46
Iд	Vд	38
Ie	Ve	96

Примечание: T=20 – 25 °C, растворитель – ТГФ, инертная атмосфера (Ar), молярное соотношение (Ia-Ie):(III):(IV) = 1:2:1, τ=24 ч

Note: T=20 – 25 °C, solvent – THF, argon atmosphere, molar ratio (Ia-Ie):(III):(IV) = 1:2:1, τ = 24 h

ВЫВОДЫ

Взаимодействие металлированных карбоновых кислот с промышленно доступным хлорацетатом натрия при температуре 20 – 25 °C в ТГФ в инертной атмосфере приводит к образованию несимметрично замещенных янтарных кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания (проект №49).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Johnson R.W., Pollock Ch.M., Cantrell R.R.** Dicarboxylic Acids. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 1–18. Published online: 17 Sep 2010. DOI: 10.1002/0471238961.0409030110150814.a01.
2. **Díaz A., Katsarava R., Puiggalí J.** *Int. J. Mol. Sci.* 2014. V. 15. P. 7064–7123. DOI: 10.3390/ijms15057064.
3. **Глазко И.Л., Дружинина Ю.А., Леванова С.В.** Получение сложных эфиров дикарбоновых кислот из отходов

REFERENCES

1. **Johnson R.W., Pollock Ch.M., Cantrell R.R.** Dicarboxylic Acids. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 1–18. Published online: 17 Sep 2010. DOI: 10.1002/ 0471238961.0409030110150814.a01.
2. **Díaz A., Katsarava R., Puiggalí J.** *Int. J. Mol. Sci.* 2014. V. 15. P. 7064–7123. DOI: 10.3390/ijms15057064.
3. **Glazko I.L., Druzhinina Yu.A., Levanova S.V.** Preparation of carboxylic acid esters from wastes of caprolactam

производства капролактама. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 107–110.
4. **Нейланд О.Я.** Органическая химия. М.: Высш. шк. 1990. 751 с.
5. **Фрейдлин Г.Н.** Алифатические дикарбоновые кислоты. М.: Химия. 1978. 518 с.
6. **Вейганд-Хильгетаг.** Методы эксперимента в органической химии. Пер. с нем. под ред. Н.Н. Суворова. М.: Химия. 1968. 944 с.
7. **Губен И.** Методы органической химии. Пер. с нем. под ред. А.В. Кирсанова. М.: ОНТИ. 1935. Т. 3. Вып. 2. 454 с.
8. **Чанышева А.Р., Зорин А.В., Зорин В.В.** Синтез дикарбоновых кислот в реакциях окислительного сочетания енолятов ацилатов лития под действием иода. *Баш. Хим. Журн.* 2014. Т. 21. Вып. 2. С. 99–103.
9. **Renaud P., Fox M.** Reaction of dilithiated carboxylic acids with iodine: evidence for the formation of a radical anion intermediate. *J. Org. Chem.* 1988. V. 53. P. 3745–3752. DOI: 10.1021/jo00251a015.
10. **Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Чанышева А.Р., Зорин В.В.** Взаимодействие α-карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном. *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 6. С. 914-917.
11. **Чанышева А.Р., Зорин А.В., Спирихин Л.В., Зорин В.В.** Синтез 2,3-диэтилянтарной кислоты в реакции енолят-анионов бутирата лития с трет-бутилгипоиодитом. *Баш. Хим. Журн.* 2009. Т. 16. Вып. 4. С. 53–54.
12. **Чанышева А. Р., Зорин А. В., Зорин В. В.** Синтез дикарбоновых кислот в реакции α-карбанионов ацилатов лития с 1,4-дибромбутаном и 1,8-дибромоктаном. *Баш. Хим. Журн.* 2015. Т. 22. Вып. 4. С. 50–54.
13. **Creger P.L.** Metalated carboxylic acids. I. Alkylation. *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89 (10). P. 2500-2501. DOI: 10.1021/ja00986a056
14. **Belletire J., Spletzer E., Pinhas A.**Oxidative coupling of carboxylic acid dianions.*Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. P. 5969–5972. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)81735-4.

production. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 4. P. 107–110 (in Russian).
4. **Neiyland O.Ya**. Organic Chemistry. M.: Vyssh. shkola 1990. 751 p. (in Russian).
5. **Freydlin G.N.** Aliphatic dicarboxylic acids. M.: Khimiya. 1978. 518 p. (in Russian).
6. **Weygand-Hilgetag**. Organisch-chemische Experimentierkunst. Leipzig: Johann Ambrosius Barth Verlag. 1964.
7. **Houben J.** Die Methoden Der Organischen Chemie. Verlag Georg Thieme. Leipzig. 1930.
8. **Chanysheva A.R., Zorin A.V., Zorin V.V.** Synthesis of dicarboxylic acids in reactions of oxidative combination enolates of lithium acylates under iodine action. *Bash. Khim. Zhurn.* 2014. V. 21. N 2. P. 99–103 (in Russian).
9. **Renaud P., Fox M.** Reaction of dilithiated carboxylic acids with iodine: evidence for the formation of a radical anion intermediate. *J. Org. Chem.* 1988. V. 53. P. 3745–3752. DOI: 10.1021/jo00251a015.
10. **Zorin A.V., Zaiynashev A.T., Chanysheva A.R., Zorin V.V.** Reaction of α-carbanions of lithium acylates with 1,2-dibromoethane. *Russ. J. Gen. Chem.*2015. V. 85. N 6. P. 1382–1385. DOI: 10.1134/S1070363215060043.
11. **Chanysheva A.R., Zorin A.V., Spirikhin L.V., Zorin V.V.** Synthesis of 2,3-diethylsuccinic acid in oxidative coupling reaction of lithium butyrate enolate-anions with tert-butylhypoiodite. *Bash. Khim. Zhurn.* 2009. V. 16. N 4. P. 53–54 (in Russian).
12. **Chanysheva A.R., Zorin A.V., Zorin V.V.** Synthesis of dicarboxylic acids based on reaction of α-carbanions of lithium acylates with 1,4-dibromobutane and 1,8-dibromooctane. *Bash. Khim. Zhurn.* 2015. V. 22. N 4. P. 50–54 (in Russian).
13. **Creger P.L.**Metalated carboxylic acids. I. Alkylation. *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89 (10). P. 2500–2501. DOI: 10.1021/ja00986a056
14. **Belletire J., Spletzer E., Pinhas A.**Oxidative coupling of carboxylic acid dianions. *Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. P. 5969–5972. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)81735-4.

Поступила в редакцию 05.05.2016
Принята к опубликованию 27.06.2016

Received 05.05.2016
Accepted 27.06.2016

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5401

Для цитирования:
Молчанов А.С., Леденков С.Ф. Термодинамические характеристики комплексообразования никеля(II) с L-тирозином и сольватации реагентов в водных растворах этанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 24–29.

For citation:
Molchanov A.S., Ledenkov S.F. Thermodynamic characteristics of complexation of nickel (II) with L-tyrosine and solvation of reagents in aqueous solutions of ethanol. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2016. V. 59. N 10. P. 24–29.

УДК 544.35:544.3:54-386

А.С. Молчанов, С.Ф. Леденков

Молчанов Алексей Сергеевич

Кафедра химии, Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, ул. 1 Мая, 14, Кострома, Российская Федерация, 156961
E-mail: mas_07@inbox.ru

Леденков Сергей Федорович (✉)

Кафедра общей химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: 7_up@isuct.ru (✉)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ(II) С L-ТИРОЗИНОМ И СОЛЬВАТАЦИИ РЕАГЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА

Методом калориметрического титрования определены энтальпии реакции образования моно- и бис-тирозинатных комплексов никеля в бинарных растворителях с содержанием 0÷0,6 мол. долей этанола. Рассчитаны энтропийный параметр реакции и энтальпии переноса реагентов из воды в бинарные растворители. Показано, что влияние растворителя на термодинамические параметры реакции образования комплекса существенным образом зависит от сольватного состояния лиганда, тирозинат-аниона.

Ключевые слова: L-тирозин, аминокислоты, координационные соединения, комплексообразование, энтальпия, калориметрия, сольватация, бинарные растворители

UDC 544.35:544.3:54-386

A.S. MOLCHANOV, S.F. LEDENKOV

Alexei S. Molchanov

Department of Chemistry, Nekrasov Kostroma State University, 1 May str., 14, Kostroma, 156961, Russia
E-mail: mas_07@inbox.ru

Sergei F. Ledenkov (✉)

Department of General Chemical Engineering, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: 7_up@isuct.ru (✉)

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF COMPLEXATION OF NICKEL (II) WITH L-TYROSINE AND SOLVATION OF REAGENTS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ETHANOL

By means of calorimetric titration the enthalpies of complex formation of nickel (II) with L-tyrosine in solvents containing 0 – 0.6 molar fractions of ethanol were determined at the temperature of 273 K and ion force of solution of 0. Initial solutions were L-tyrosinate of sodium and nickel perchlorate of analytical grade. Molar enthalpies were calculated taking into account the fraction distribution of formed complexes, their stability constants and dilution enthalpies of titrant. Stepwise stability constants of complexes of L-tyrosine with nickel (II) which are necessary to know for enthalpies calculations were determined by the method of potentiometric titration. The probable scheme of stepwise reactions of complex formation is discussed. Changes in entropy of reactions as well as the transfer enthalpies of all reagents from water in aqueous ethanol have been calculated. It has been established, that effect of solvent on the thermodynamic characteristics of complexation depends considerably on a solvation of ligand, i.e. anion of tyrosine.

Key words: L-tyrosine, amino acids, complex compounds, complexation, enthalpy, calorimetry, solvation, binary solvents

Влияние растворителя на комплексообразование исключительно велико, поскольку растворитель является не только средой для протекания химической реакции, но и одним из непосредственных участников химического взаимодействия. Одним из условий образования комплексного соединения в растворе является частичное разрушение сольватных оболочек, окружающих взаимодействующие ионно-молекулярные частицы. Энергетические затраты, связанные с изменением сольватации реагирующих частиц, необходимо учитывать, рассматривая процессы комплексообразования.

L-тирозин относится к группе заменимых протеиногенных аминокислот и входит в состав почти всех белков, в частности пепсина и инсулина. Он входит в состав многих ферментов, в некоторых из них тирозин регулирует функциональную активность. Важной биохимической функцией тирозина является его участие в процессах синтеза нейротрансмиттеров (дофамина, адреналина, норадреналина), тиреоидных гормонов и пигмента меланина [1].

Термодинамические данные по комплексообразованию тирозина с ионами *d*-металлов в неводных растворах в литературе практически отсутствуют. В работе [2] определены энтальпии комплексообразования тирозина с ионами переходных металлов в водном растворе при 25 °С, I = 0,2 KCl. Для реакции образования монокомплекса никеля(II) найдено $\Delta_r H$ = -35,9±0,5 кДж/моль. Для нахождения энтальпии авторы использовали методы калориметрии и потенциометрии, однако из текста статьи не ясно, каким методом были найдены энтальпии образования комплекса никеля. В настоящее время IUPAC не рекомендует использовать потенциометрию для нахождения величин $\Delta_r H$. В связи с этим калориметрическое исследование комплексообразования Ni(II) с тирозином в водных и смешанных растворителях представляется актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте использовали раствор тирозината натрия, приготовленный из L-тирозина квалификации «ос.ч.» («Ajinomoto», Япония) и раствора NaOH, перхлорат никеля квалификации «х.ч.». Этанол «ректификат» перегоняли в присутствии щелочи. Остаточное содержание воды в этаноле (4–5%) определяли денсиметрическим методом и учитывали при приготовлении растворов. Фоновый электролит не добавлялся. В условиях, когда концентрация ионов в исследуемом растворе является малой и значение ионной силы невелико, ее влиянием на термодинамические параметры реакции можно пренебречь, поскольку величина этого влияния сопоставима с реальными погрешностями эксперимента. Дополнительным аргументом в пользу отказа от фонового электролита являются константы устойчивости комплексов, которые были измерены при I→0. Другой причиной является низкая растворимость тирозина, которая в присутствии «фона» может еще более уменьшаться из-за эффекта высаливания.

Для определения энтальпий комплексообразования был использован микрокалориметр титрования TAM III (TA Instruments USA). Высокая чувствительность калориметра позволяет определять тепловые эффекты реакций при низких концентрациях реагентов. В реакционную ячейку объемом 20 мл помещали водно-этанольный раствор тирозината натрия с ≈ 0,001–0,1 моль/л, в шприцедозаторе (1 мл) находился раствор перхлората никеля(II) концентрацией порядка 0,2–0,7 моль/л, приготовленный на основе растворителя с соответствующей мольной долей этанола. В отдельном опыте определяли теплоты разведения раствора перхлората никеля. Конечное соотношение C_{Ni}/C_{Tyr} изменялось в разных опытах от 1:1 до 1:3.

Молярные энтальпии реакций рассчитывались с учетом долевого распределения образующихся комплексов, их констант устойчивости и энтальпий разведения титранта [3]. Поверка калориметра проводилась по стандартной методике [4] путем измерения энтальпии комплексообразования 18-краун-6 с барием (II). Полученное значение $\Delta_r H$ = =30,9±1 кДж/моль хорошо согласуется с рекомендованной величиной: $\Delta_r H$ = 31,5±1,2 кДж/моль.

Необходимые для расчетов величин $\Delta_r H$ константы устойчивости тирозинатных комплексов были определены методом потенциометрического титрования, как это описано в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тирозин можно рассматривать как потенциально тридентатный лиганд, имеющий донорные амино-, гидроксо- и карбоксилатную группы, однако возможность координации гидроксогруппы в литературе не рассматривается. Можно предположить, что стерические затруднения препятствуют координации диссоциированной гидроксогруппы. Известно [6], что тирозинат-анион $HTyr^-$ образует с *d*-металлами комплексы состава $[MeHTyr]^+$, $[Me(HTyr)_2]$:

$$Me^{2+}+HTyr^- \leftrightarrows [MeHTyr]^+ \quad (\Delta_r H^o_1) \quad (1)$$

$$Me^{2+}+2HTyr^- \leftrightarrows [Me(HTyr)_2] \quad (\Delta_r H^o_2) \quad (2)$$

Водный раствор тирозината натрия имеет слабощелочную реакцию; комплексообразование, как и в случае других аминокислотных комплексов, происходит в области pH 6-9. При этом образование гидроксокомплексов вида $[NiOH]^+$ маловероятно, т.к. гидролиз соли никеля в присутствии сравнительно высокой концентрации тирозинатного лиганда подавлен. Недиссоциированные аминокислоты, по-видимому, не образуют комплексов, по крайней мере, в слабощелочных растворах.

Для корректного расчета энтальпий комплексообразования ($\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$) необходимо иметь надежные значения констант устойчивости комплексов $[NiHTyr]^+$, $[Ni(HTyr)_2]$ ($\lg K_1$, $\lg K_2$), которые были определены ранее методом потенциометрического титрования и представлены в табл.1. Приведенные в таблице значения констант для водного раствора согласуются с величинами $\lg K_1$ из работы [6], которые находятся в интервале 4,90–5,15 при I = 0,05–0,2 и 298 К.

Таблица 1

Ступенчатые константы устойчивости комплексов L-тирозина с никелем (II) в водно-этанольных смесях, 298 К, I→0

Table 1. **Stepwise stability constants of complexes of L-tyrosine with nickel (II) in water-ethanol mixtures, 298 К, I→0**

Константа	X_2, мол. доля EtOH				
	0	0,20	0,40	0,60	0,70
$\lg K_1$	4,92±0,10	5,23±0,10	5,87±0,10	6,05±0,10	6,16±0,10
$\lg K_2$	3,47±0,15	3,39±0,15	3,92±0,15	4,46±0,15	4,75±0,15

По программе, рассмотренной в работе [3], были рассчитаны молярные энтальпии комплексообразования, которые приведены в табл. 2. Представленные значения можно считать стандартными, так как они были получены при низких значениях ионной силы раствора, когда ее влияние на определяемые термодинамические параметры реакции сопоставимо с иными погрешностями эксперимента.

Таблица 2

Молярные энтальпии ступенчатых реакций образования тирозинатных комплексов никеля(II) в водно-этанольных растворителях при 298 К, I→0

Table 2. **Molar enthalpies of stepwise reactions of complex formation of nickel (II) with tyrosine in aqueous ethanol solvents at 298 K, I→0**

Энтальпия, кДж/моль	X_2, мол. доля EtOH			
	0,00	0,20	0,40	0,60
$-\Delta_r H_1$±0,50	4,32	16,31	14,36	9,28
$-\Delta_r H_2$±0,50	10,89	13,09	13,93	16,38

При образовании моно-тирозинатного комплекса (рис. 1, кр. 1), в области составов растворителя 0-0,2 мол. долей EtOH наблюдается рост экзотермичности процесса. При дальнейшем увеличении концентрации этанола экзотермичность комплексообразования понижается. При образовании бис-тирозината никеля наблюдается монотонное уменьшение энтальпии $\Delta_r H^o_2$ по мере обогащения растворителя спиртом (рис. 1., кр. 2).

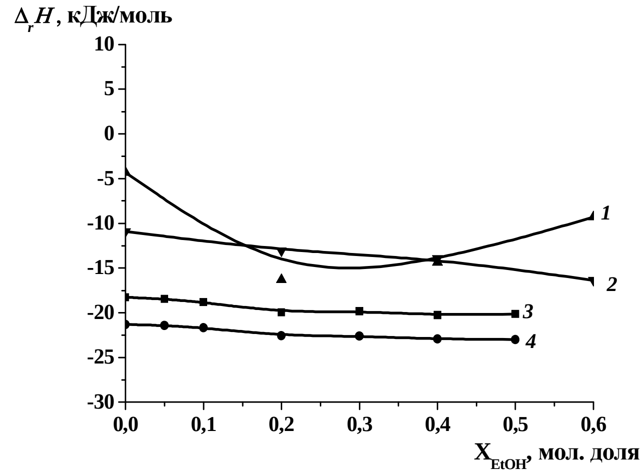


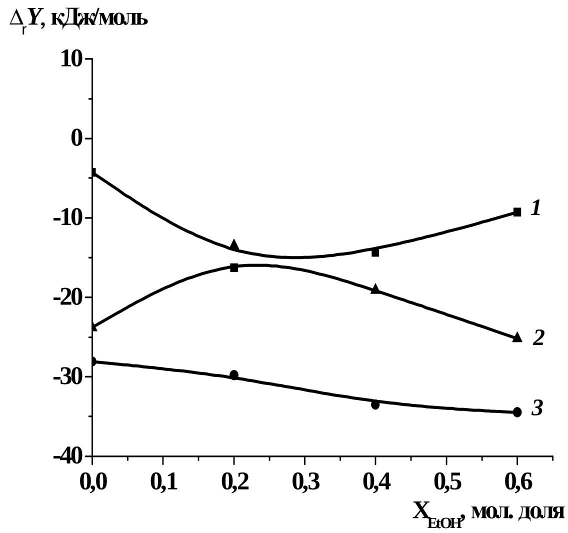
Рис. 1. Влияние состава водно-этанольного растворителя на энтальпии ступенчатых реакций образования тирозинатов и глицинатов Ni(II): 1- $[NiHTyr]^+$, 2- $[Ni(HTyr)_2]$, 3- $[NiGly]^+$ [7], 4- $[Ni(Gly)_2]$ [7]

Fig. 1. Influence of the water-ethanol solvent composition on enthalpy of stepwise reactions of formation of tyrosinate and glycinate complexes of Ni (II): 1 – $[NiHTyr]^+$, 2 – $[Ni(HTyr)_2]$, 3 – $[NiGly]^+$ [7], 4 – $[Ni(Gly)_2]$ [7]

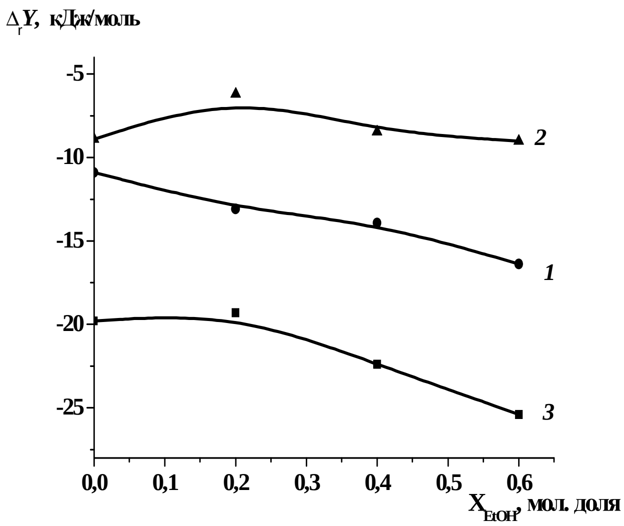
Ранее, при анализе энтальпий образования аминокомплексов в водно-органических растворителях было установлено [8], что изменения энтальпии комплексообразования $\Delta_r H°$ при замене растворителя вызываются, главным образом, ослаблением сольватации электронодонорных атомов лиганда, вступающих в координацию с центральным ионом. При этом строение и размер углеводородного фрагмента лиганда слабо влияют на изменения $\Delta_r H°$, вызванные заменой растворителя. Прирост экзотермичности реакции в неводной среде пропорционален числу координационных связей, образующихся между лигандом и центральным ионом. На рис. 1 (кр. 3, 4) приведены зависимости $\Delta_r H = f(X_{EtOH})$ для аминокислотных комплексов никеля (II). Как показывает график, энтальпии реакций образования комплексов $[Ni(HTyr)_2]$, $[NiGly]^+$, $[Ni(Gly)_2]$ изменяются в зависимости от состава растворителя примерно одинаковыми темпами. Это косвенно указывает на то, что координация как тирозинатного, так и глицинатного лигандов происходит по одним и тем же донорным группам: аминной и карбоксилатной. Подобный вывод был сделан при анализе функций $\lg K = f(X_{EtOH})$ для тирозинатных и глицинатных комплексов никеля(II).

С использованием полученных величин $\Delta_r H$ и рассчитанных из констант устойчивости значений $\Delta_r G$ были вычислены энтропийные параметры $T\Delta_r S$ реакции, протекающей в бинарных растворителях различного состава. Изменения термодинамических функций комплексообразования представлены на рис. 2.

Графики показывают, что в области составов растворителя 0–0,2 мол. долей EtOH наблюдается рост экзотермичности реакции образования монокомплекса и уменьшение энтропийного параметра. Первый фактор способствует комплексообразованию, второй – препятствует. Для диапазона 0,2–0,6 мол. долей EtOH наблюдается обратный характер зависимостей. При этом энтропия благоприятствует росту устойчивости комплекса.



а



б

Рис. 2. Зависимость величин $\Delta_r H$ (1), $-T\Delta_r S$ (2) и $\Delta_r G$ (3) реакции образования моно-тирозинатного (а) и бис-тирозинатного (б) комплексов никеля (II) от состава водно-этанольного растворителя

Fig. 2. Dependence of values $\Delta_r H$ (1), $-T\Delta_r S$ (2) and $\Delta_r G$ (3) for reaction of formation of mono-tyrosine (а) and bis-tyrosine (б) complexes of nickel (II) on composition of water-ethanol solvent

С ростом содержания этанола происходит энтальпийная стабилизация бискомплекса, энтропийный вклад при этом остается практически неизменным. Характер зависимостей (Δ_rH, $T\Delta_rS$ на рис. 2а) указывает на компенсационный эффект энтальпийного и энтропийного параметров, который обеспечивает плавное изменение свободной энергии Гиббса при замене растворителя.

Для выявления роли растворителя в процессе комплексообразования рассмотрим влияние параметров сольватации реагентов на энтальпию реакции. Это можно сделать, используя соотношение, полученное на основе термодинамического цикла переноса:

$$\Delta_tH°_r = \Delta_tH°(HTyr^-) + \Delta_tH°(Ni^{2+}) - \Delta_tH°([NiHTyr]^+) \quad (3)$$

Энтальпии переноса $\Delta_tH(Ni^{2+})$ приводятся в литературе [9]. Для нахождения значения $\Delta_tH(HTyr^-)$ необходимы данные по теплотам растворения тирозина в воде и водном этаноле. Ввиду низкой растворимости аминокислоты, экспериментально найти такие данные затруднительно. В связи с этим величина $\Delta_tH(HTyr^-)$ была оценена на основе так называемого метода коэффициентов различий, предложенного в работе [10].

Значение Δ_rH для реакции комплексообразования было найдено экспериментально (табл. 2). Величина $\Delta_tH([NiHTyr])^+$ вычислена по уравнению (3). Рассчитанные энтальпийные функции переноса реагентов приведены на рис. 3.

График на рис. 3. показывает, что в этаноле тирозинатный лиганд сольватирован слабее, чем в воде (кр. 1). Функции переноса лиганда, иона металла и комплексного иона $\Delta_tH = f(X_{EtOH})$ (кр. 1, 3, 4) имеет эндотермический экстремум при $X_{EtOH} \approx 0{,}20–0{,}25$ мол. доли, что, вероятно, связано с изменением структуры растворителя в этой области состава.

При этом зависимости (3, 4) изменяются симбатно, причем $\Delta_tH([NiHTyr]^+) \approx \Delta_tH(Ni^{2+})$, следовательно, эти вклады частично взаимно компенсируются (ур-е 3). Таким образом, можно сделать вывод, что влияние растворителя на термодинамические функции $\Delta_rH°$, $\Delta_rG°$ реакции образования комплекса $[NiHTyr]^+$ зависит наиболее значительным образом от сольватного состояния лиганда, то есть тирозинат-аниона.

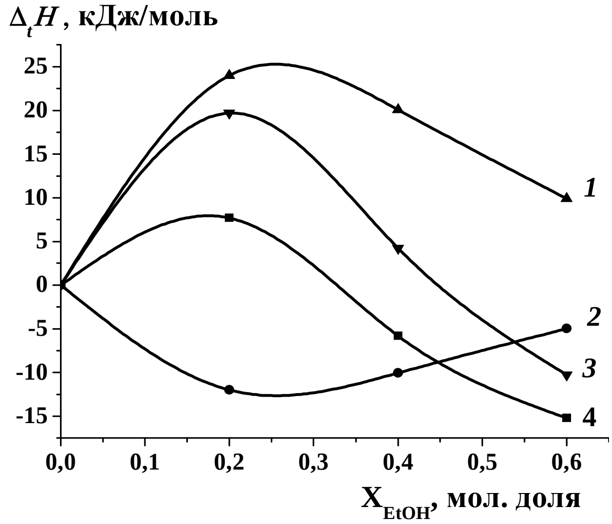


Рис. 3. Изменения Δ_tH для процессов переноса из воды в водно-этанольный растворитель 1 – лиганда $HTyr^-$, 3 – комплекса $[NiHTyr]^+$, 4 - иона Ni^{2+}, 2 - реакции образования $[NiHTyr]^+$
Fig. 3. Change in Δ_tH for transfer process from water in the water - ethanol solvent 1 - ligand $HTyr^-$, 3 - complex $[NiHTyr]^+$, 4 - ion Ni^{2+}, 2 - reactions of $[NiHTyr]^+$ formation

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (The research was carried out in framework of the State Task of the Ministery of Education and Science of the Russian Federation)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бак З.М.** Химическая передача нервного импульса. М.: Мир. 1977. 118 с.
2. **Kiss T., Gergely A.** Complex-forming properties of tyrosine isomers with transition metal ions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*1984. P. 1951 – 1957. DOI: 10.1039/ DT9840001951.
3. **Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.** Обработка результатов калориметрических измерений на ЭЦВМ при изучении сложных равновесий в растворах. *Журн. неорг. химии.*1982. Т. 27. № 9. С. 2169 – 2172.
4. **Buschmann H.J.** A test reaction from macrocyclic chemistry for calorimetric titrations. *Thermochim. Acta.* 1999. V. 333. P. 49-53. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00096-9)

REFERENCES

1. **Bacq Z.M.** Chemical Transmission of Nerve Impulses. AnHistoricalSketch: Elsevier. 1975. 106 p.
2. **Kiss T., Gergely A.** Complex-forming properties of tyrosine isomers with transition metal ions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. P. 1951 – 1957. DOI: 10.1039/ DT9840001951.
3. **Borodin V.A., Kozlovsky E.V., Vasilev V.P.** Treatment of results of calorimetric measurements by PC at study of complex equilibria in solutions. *Zhurn. Neorg. Khim.* 1982. V. 27. N 9. P. 2169 – 2172 (in Russian).
4. **Buschmann H.J.** A test reaction from macrocyclic chemistry for calorimetric titrations. *Thermochim. Acta.* 1999. V. 333. P. 49-53. DOI: 10.1016/S0040-6031 (99)00096-9.

5. **Молчанов А.С., Леденков С.Ф.** Термодинамика образования комплексов никеля(II) с L-тирозином в водно-этанольных растворителях. *Журн. физич. химии*. 2009. Т. 83. № 12. С. 2227-2230. DOI: 10.1134/S0036024409120048.
6. **PetitL.D.** Critical survey of formation constants of complexes of histidine, phenylalanine, tyrosine, L-DOPA and tryptophan. *Pure & Appl. Chem.* 1984. V. 56. N 2. P. 247. DOI: 10.1351/pac198456020247
7. **Михеев С.В., Шарнин В.А.** Термодинамические характеристики реакций образования глицинатов никеля (II) и сольватации реагентов в водных растворах этанола. *Журн. физич. химии.* 2010. Т. 84. № 2. С. 205-209. DOI: 10.1134/S0036024410020019
8. **Леденков С.Ф.** Термодинамическая устойчивость комплексных соединений и энтальпийные характеристики комплексообразования в водно-органических растворителях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 12-18.
9. **Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А., Пирогова Е.С.** Термодинамика сольватации ионов в водно-этанольных растворителях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1984. Т. 27. Вып. 6. С. 730-733.
10. **Шарнин В.А.** Закономерности влияния водно-органических растворителей на термодинамику реакций комплексообразования. II. Изменения энтальпии и энтропии при образовании аминных и карбоксилатных комплексов. *Журн. Общ. Химии.* 2001. Т. 71. № 9. С. 1452-1458. DOI: 10.1023/A:1013949801938

5. **Molchanov A.S., Ledenkov S.F.** The thermodynamic characteristics of formation of nickel (II) complexes with L-tyrosine in aqueous-ethanolic solvents .*J. Phys. Chem.* A. 2009. V. 83. N 12. P. 2028-2031. DOI: 10.1134/ S0036024409120048
6. **Pettit L.D.** Critical survey of formation constants of complexes of histidine, phenylalanine, tyrosine, L-DOPA and tryptophan. *Pure & Appl. Chem.* 1984. V. 56. N 2. P. 247. DOI: 10.1351/pac198456020247
7. **Mikheev S.V., Sharnin V.A.** Thermodynamic characteristics of the formation reactions of nickel(II) glycinates and the solvation of reagents in aqueous ethanol solutions. *Rus. J. Phys. Chem.* A. 2010. V. 84. N 2. P. 153-157. DOI: 10.1134/S0036024410020019.
8. **Ledenkov S.F.** Thermodynamic stability of complex compounds and enthalpy parameters of complexation in aqeous-organic solvents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2005. V. 48. N 2. P. 12-18 (in Russian).
9. **Nevsky A.V., Shormanov V.A., Krestov G.A., Pirogova E.S.** Thermodynamics of ions solvation in water-ethanol solvents. .*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1984. V. 27. N 6. P. 730-733 (in Russian).
10. **Sharnin A.V.** Regularities in the Influence of Water-Organic Solvents on the Thermodynamics of Complex Formation: II. Changes in Enthalpy and Entropy of Formation of Ammonia and Carboxylate Complexes. *Rus. J. Gen. Chem.* 2001. V. 71. N 9. P. 1373-1379. DOI: 10.1023/A:1013949801938

Поступила в редакцию 06.05.2016
Принята к опубликованию 02.06.2016

Received 06.05.2016
Accepted 02.06.2016

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5358

Для цитирования:
Твардовский А.В., Набиулин В.В., Фомкин А.А., Зайцев Д.С. Изменение термодинамических характеристик углеродного адсорбента АР-В при адсорбции н-гексана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 30–35.

For citation:
Tvardovskiy A.V., Nabiulin V.V., Fomkin A.A., Zaitsev D.S. Change in thermodynamic properties of carbon adsorbent AR-V at adsorption of n-hexane. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 10. P. 30–35.

УДК 541.183

А.В. Твардовский, В.В. Набиулин, А.А. Фомкин, Д.С. Зайцев

Андрей Викторович Твардовский (✉), Виталий Валерьевич Набиулин, Дмитрий Сергеевич Зайцев

Кафедра общей физики, Тверской государственный технический университет, наб. Аф. Никитина, 22, Тверь, Российская Федерация, 170026
E-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru (✉), nabiulinvv@mail.ru, zaytsev.d.s@mail.ru

Анатолий Алексеевич Фомкин

Лаборатория равновесной адсорбции, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, Российская Федерация, 119071
E-mail: fomkinaa@mail.ru

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА АР-В ПРИ АДСОРБЦИИ н-ГЕКСАНА

Проведен термодинамический анализ адсорбционной деформации адсорбентов. Представлены расчеты изменений энтропии и внутренней энергии углеродного адсорбента АР-В при адсорбции паров н-гексана.

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, адсорбционная деформация адсорбентов, дилатометрический метод измерения адсорбционной деформации адсорбентов, термодинамика адсорбционной деформации адсорбентов

UDC 541.183

A.V. Tvardovskiy, V.V. Nabiulin, A.A. Fomkin, D.S. Zaitsev

Andreiy V. Tvardovskiy (✉), Vitaliy V. Nabiulin, Dmitriy S. Zaitsev

Department of General Physics, Tver State Technical Unuversity, Af. Nikitin nab., 22, Tver, 170026, Russia
E-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru (✉), nabiulinvv@mail.ru, zaytsev.d.s@mail.ru

Anatoliy A. Fomkin

Laboratory of Equilibrium Adsorption, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Leninskiy ave., 31, Moscow, 119071, Russia
E-mail: fomkinaa@mail.ru

CHANGE IN THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CARBON ADSORBENT AR-V AT ADSORPTION OF n-HEXANE

In isothermal equilibrium adsorption the deformation of micro porous carbon adsorbent at adsorption is characterized by the processes of compression and expansion of the adsorbent. Taking into account the deformation of adsorbents in the adsorption processes are extremely important at building a rigorous theory of the equilibrium adsorption and for the practical use of adsorbents. For example, the adsorption deformation can be a factor in reducing the rate of aging of adsorbents, which is especially important in swing modes, adsorption and desorption. The work presents a thermodynamic analysis of the adsorption deformation of the isotropic elastic adsorbent and the calculation of changes in entropy and internal energy of the adsorbent AR-V at adsorption of n - hexane that is a quantitative fact of variability of micro porous adsorbent in the adsorption process. This work will contribute to the development of the theory of equilibrium of adsorption and thermodynamics of adsorption.

Key words: adsorption, adsorbent, adsorbents adsorptive deformation, dilatometric method for measuring of adsorptive deformation of adsorbents, thermodynamics of adsorptive deformation of adsorbents

ВВЕДЕНИЕ

Выявление неинертности адсорбентов в адсорбционных процессах, выраженное в изменениях термодинамических функций, является одной из наиболее актуальных задач в исследованиях адсорбционных явлений. Несмотря на это, ее решение до настоящего времени, по существу, не проводилось, хотя очевидно: инертных адсорбентов (также и абсорбентов) в природе не существует. В этой связи, правда, следует отметить работу [1], где были сделаны оценки изменения внутренней энергии глинистых минералов при адсорбции водяного пара. Эти оценки выполнены на основании анализа дифференциальных теплот адсорбции и статистических расчетов энергии взаимодействия молекул воды с обменными катионами при малых степенях заполнения. Далее, в [2] определялось изменение химического потенциала цеолита NaCl при адсорбции газов. В [3] по данным изотерм и теплотам набухания были оценены интегральные изменения термодинамических функций набухания некоторых ионитов. В [4], используя метод Монте Карло, сделана попытка описания на молекулярном уровне гидратации катионзамещенного монтмориллонита и критически проанализированы подобные, более грубые, расчеты других авторов. Также в [5, 6] были рассмотрены некоторые теоретические аспекты решения проблемы неинертности адсорбентов.

Представляется, что для решения подобной задачи, прежде всего, требуются экспериментальные данные по деформациям адсорбентов. Кроме того, описание изменений термодинамических функций адсорбентов намного упрощается, если последние являются ограниченно набухающими или, точнее, испытывают в адсорбционном процессе упругие деформации. При адсорбции индивидуальных веществ адсорбционная система является двухкомпонентной, и такие характеристики как модуль Юнга (или модуль всестороннего расширения) и температурный коэффициент расширения, строго говоря, относятся не к адсорбенту, а ко всей системе в целом. Как показывают экспериментальные исследования (определение температурных коэффициентов расширения, модулей упругости чистых адсорбентов и в адсорбционной системе), влияние адсорбата на свойства адсорбента во многих системах бывает незначительно, что позволяет рассматривать адсорбат как некую внешнюю силу, вынуждающую адсорбент деформироваться. Такое поведение систем было использовано в расчетах изменений термодинамических функций адсорбентов при адсорбционных взаимодействиях.

Целью настоящей работы являлось выявление неинертности адсорбента АР-В при адсорбции паров н-гексана, выраженное в изменениях таких термодинамических функций как внутренняя энергия и энтропия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Работы [7–12] посвящены термодинамике адсорбционной деформации. В [11, 12] получены формулы, связывающие величины упругих деформаций изотропных твердых адсорбентов с величинами адсорбции. Однако, для выявления неинертности адсорбентов в адсорбционных процессах необходимо использовать соотношения, устанавливающие зависимости изменений при адсорбции термодинамических функций изотропного твердого адсорбента от деформации последнего.

Для того, чтобы термодинамически описать степень изменения состояния адсорбента, необходимо знать уравнение состояния твердого тела. Уравнение состояния в неявном виде:

$$P = P(V, T), \tag{1}$$

причем величина P играет роль некоторого результирующего давления (зависящего в основном от внутреннего давления в структуре адсорбента), вынуждающего адсорбент деформироваться. Расчет P представляет собой самостоятельную и достаточно трудную задачу.

Совершенно очевидно, что явный вид соотношения (1) в области больших деформаций и в широких температурных интервалах сложен и может быть найден только эмпирически. Однако в довольно широком интервале температур, далеких от точки плавления, и в области упругих деформаций можно воспользоваться классическими формулами

$$P = K[V(T,P) - V(T,0)] / V(T.0) \tag{2}$$

и

$$V(T,0) = V(0,0)(1+\beta T) \tag{3}$$

при $P = 0$.

Объединяя выражения (2) и (3), можно получить уравнение состояния:

$$P = K[V / (V_0(1+\beta T)) - 1], \tag{4}$$

где $V_0 = V(0,0)$. В (2), (4) K – модуль всестороннего растяжения изотропного твердого тела, β – коэффициент объемного температурного расширения тела.

При дальнейшем рассмотрении будем считать K и β постоянными (как отмечалось ранее, в большинстве реальных случаев эти параметры характеризуют не столько адсорбент, сколько всю адсорбционную систему), а также учтем, что произведение βT является малым по сравнению с единицей вплоть до температур, близких к температуре плавления, и в связи с этим пренебрежем величинами второго порядка малости по βT. Это позволяет записать формулу (4) следующим образом:

$$P = K[(V / V_0)(1 - \beta T) - 1] \tag{5}$$

Перед определением важнейших термодинамических функций деформирующегося тела сделаем несколько предварительных расчетов.

Работа, совершаемая при растяжении (набухании) тела, выражается формулой:

$$\delta A = -PdV \ . \tag{6}$$

Здесь роль деформирующей нагрузки играет давление P.

Основное термодинамическое тождество можно записать в виде

$$dU(S,V) = TdS + PdV \tag{7}$$

или с помощью якобиана

$$\partial(T,S) / \partial(P,V) = -1 \ . \tag{8}$$

Таким образом, учитывая (8), можно записать

$$\begin{aligned}(\partial S / \partial V)_T &= [\partial(S,T) / \partial(V,P)][\partial(V,P) / \partial(V,T)] = \\ &= -(\partial P / \partial T)_V .\end{aligned} \tag{9}$$

Определим теперь энтропию набухающего тела. Имеем

$$\begin{aligned}dS &= (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV = \\ &= (\partial S / \partial T)_V dT - (\partial P / \partial T)_V dV \ .\end{aligned} \tag{10}$$

Используя (5), найдем

$$(\partial P / \partial T)_V = -\beta K V / V_0 \ ,$$

откуда

$$dS = C_V dT / T + \beta K V dV / V_0 \ . \tag{11}$$

Далее, подразумевая независимость молярной теплоемкости C_V от объема, а также учитывая тот факт, что для целого ряда тел при не слишком низких температурах C_V постоянна (не зависит от температуры) и составляет ≈25,1 Дж/(К·моль) (закон Дюлонга – Пти) [13], формулу (11), интегрируя, можно представить следующим образом:

$$S - S^* = C_V \ln(T / T^*) + \beta K (V^2 - (V^*)^2) / (2V_0), \tag{12}$$

где V^*, T^*, S^* – параметры некоторого произвольного состояния.

Согласно (5) и (11) можно записать

$$\begin{aligned}dU &= TdS + PdV = C_V dT + (\beta K T V / V_0 + P)dV = \\ &= C_V dT + K((V - V_0) / V_0)dV\end{aligned} \tag{13}$$

или, интегрируя, получаем выражение для внутренней энергии [14]

$$\begin{aligned}U - U^* &= C_V (T - T^*) + \\ &+ K[(V - V_0)^2 - (V^* - V_0)^2] / (2V_0) \ .\end{aligned} \tag{14}$$

Обобщая, отметим, что по формулам (12) и (14) можно рассчитывать изменения важнейших термодинамических характеристик адсорбента как функции величины адсорбции. Для этого необходимо обладать информацией о протяженности области упругих деформаций изотропных твердых адсорбентов (и, конечно, знать β и K). Кроме того, должна быть экспериментально выявлена, например дилатометрическим методом, зависимость деформации указанных выше типов адсорбентов от величины адсорбции.

На рис. 1, 2 соответственно, представлены изотермы адсорбции н-гексана на адсорбенте АР-В и зависимости относительной линейной деформации этого адсорбента от адсорбции н-гексана в области температур от 255 до 353 К [15]. В опытах использовался гранулированный углеродный адсорбент АР-В рекуперационного типа, изготовленный в виде гранул из каменноугольной пыли и смолы методом парогазовой активации. Структурно-энергетические характеристики адсорбента АР-В (удельный объем микропор W_0 = 0,26 см^3/г, характеристическая энергия адсорбции E_0 = 15,8 кДж/моль, эффективная полуширина микропор x_0 = =0,76 нм) определяли по изотерме адсорбции стандартного пара бензола при 293К с помощью расчетного аппарата теории объемного заполнения микропор (ТОМЗ). Компания-производитель адсорбента – ОАО «Сорбент», г. Пермь.

На рис. 3, в качестве примера, приведены рассчитанные по формулам (12) и (14) и данным, представленным на рис. 1 и 2, зависимости изменения энтропии и внутренней энергии адсорбента АР-В при адсорбции паров н-гексана при T = 313 К.

В расчетах были использованы следующие характеристики: K = 1,00·10^{11} Па; β = 1,28·10^{-5} К$^{-1}$; V_0 = 2,20·10^{-3} м^3/кг.

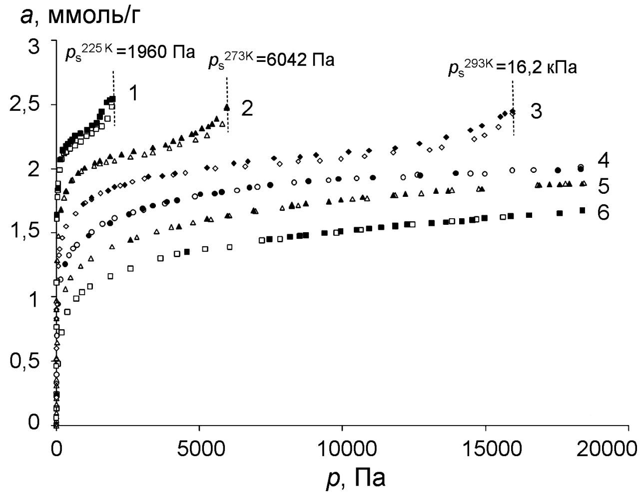


Рис. 1. Изотермы адсорбции н-гексана на микропористом углеродном адсорбенте АР-В при температурах Т, К: 1 – 255; 2 – 273, 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333; 6 – 353. Адсорбционные данные обозначены светлыми символами, десорбционные - темными

Fig. 1. Adsorption isotherms of n-hexane on micro porous carbon adsorbent AR-V at temperatures T, K: 1 – 255; 2 – 273; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333; 6 – 353. The adsorption data are indicated with light symbols, desorption – dark

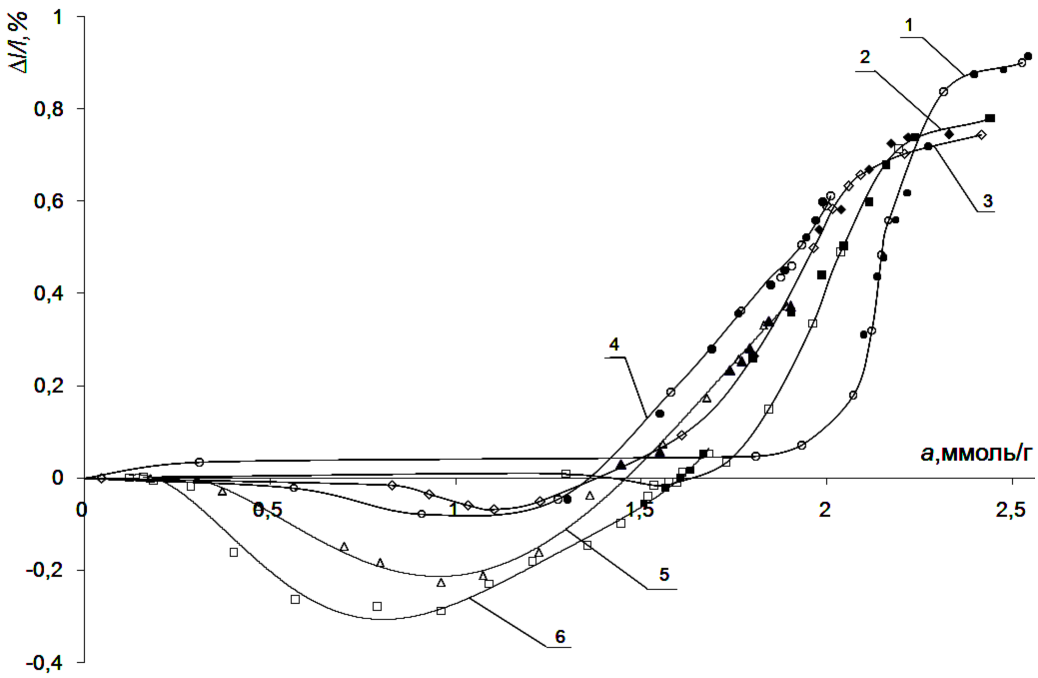


Рис. 2. Зависимость относительной линейной деформации микропористого углеродного адсорбента АР-В от величины адсорбции паров н-гексана при температурах Т, К: 1 – 255; 2 – 273, 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333; 6 – 353. Адсорбционные данные обозначены светлыми символами, десорбционные - темными. Сплошные линии – аппроксимационные кривые адсорбционных точек

Fig. 2. The dependence of the relative linear deformation of micro porous carbon adsorbent AR-V on the magnitude of adsorption of vapors of n-hexane at temperatures T, K: 1 – 255; 2 – 273, 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333; 6 – 353. The adsorption data are indicated with light symbols, desorption - dark. Solid line – approximation curves of the adsorption points

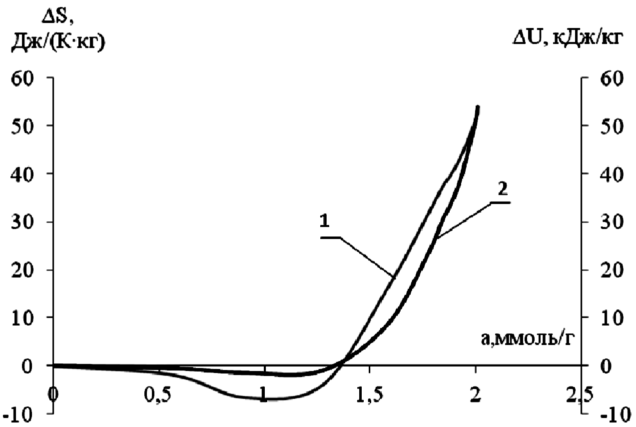


Рис. 3. Изменения удельных энтропии ΔS (1) и внутренней энергии ΔU (2) адсорбента АР-В при адсорбциин-гексана, T = 313К

Fig. 3.The changes in specific entropy ΔS (1) and internal energy ΔU (2) of adsorbent AR-V at adsorption of n-hexane, T = 313 K

В изотермических условиях равновесная адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента при адсорбции характеризуется процессами сжатия и расширения адсорбента. С ростом давления и адсорбции адсорбент сначала сжимается, кривая адсорбционной деформации проходит через минимум, знак деформации меняется, начинается расширение, которое в пределе превосходит сжатие в 5-10 раз. Начальное сжатие микропористого адсорбента обычно связано с взаимодействием адсорбированных молекул с противоположными стенками микропор на малых расстояниях. С ростом степени заполнения объема пор уменьшается среднее расстояние между молекулами адсорбата, нарастают силы межмолекулярного отталкивания «адсорбат – адсорбат» и «адсорбат – адсорбент», что приводит к росту давления в порах и, как следствие, расширению адсорбента.

ВЫВОДЫ

В изотермических условиях равновесная адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента при адсорбции характеризуется процессами сжатия и расширения адсорбента.

Учет неинертности адсорбентов в адсорбционных процессах крайне важен при построении строгой теории равновесной адсорбции и в практических случаях использования адсорбентов. Например, адсорбционная деформация может служить фактором сокращения скорости старения адсорбентов, что особенно важно при короткоцикловых режимах адсорбции и десорбции.

В работе представлен термодинамический анализ адсорбционной деформации упругодеформируемых изотропных адсорбентов и проведен расчет изменений энтропии и внутренней энергии адсорбента АР-В при адсорбции н-гексана, что является количественным фактом неинертности (изменчивости) микропористого адсорбента в адсорбционном процессе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шулепов Ю.В., Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И.** Адсорбция воды глинистыми минералами. Ст. в сб. Поверхностные силы в тонких пленках. М.: Институт физической химии АН СССР. 1974. С.188-192.
2. **Ващенко Л.А., Катальникова В.В., Серпинский В.В.** *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. № 11. С. 2620-2622.
3. **Эфендиев А.А., Заргаров Т.А., Султанов Ю.М., Касперчик В.П., Солдатов В.С.** *Журн. физ. химии.*1990. Т. 64. № 8. С. 2100-2104.
4. **DelvilleA.** *Langmuir*. 1991. V. 7. N 3. P. 547–555. DOI: 10.1021/la00051a022
5. **Тагер А.А.** Физикохимия полимеров. М.: Химия. 1978. 544 с.
6. **Адамсон А.** Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. 568 с.
7. **Bangham D.H., Fakhoury N.** *Proc. Roy. Soc.* 1930. A130. P. 81-87. DOI:10.1098/rspa.1930.0189
8. **Беринг Б.П., Красильникова О.К., Серпинский В.В.** *Доклады АН СССР.* 1976. Т. 231. №2. С. 373–376.

REFERENCES

1. **Shulepov Yu.V., Ovcharenko F.D., Tarasevich Yu.I.** Water adsorption with clay minerals. Paper in collection Surface forces in thin films. M.: Institut fizicheskoi khimii AN SSSR. 1974. P. 188–192 (in Russian).
2. **Vaschenko L.A., Katalnikova V.V., Serpinskii V.V.** *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.* 1987. N 11. P. 2620–2622 (in Russian).
3. **Efendiev A.A., Zargarov T.A., Sultanov Yu.M., Kasperchik V.P., Soldatov V.S.** *Zhurn. Fiz. Khimii*. 1990. V. 64. N 8. P. 2100–2104 (in Russian).
4. **Delville A.** *Langmuir*. 1991. V. 7. N 3. P. 547–555. DOI:10.1021/la00051a022
5. **Tager A.A.** Physicochemistry of polymers. M.: Khimiya. 1978. 544 p. (in Russian).
6. **Adamson A.** Physical chemistry of surfaces. M.: Mir. 1979. 568 p. (in Russian).
7. **Bangham D.H., Fakhoury N.** *Proc. Roy. Soc.* 1930. A130. P. 81–87. DOI: 10.1098/rspa.1930.0189
8. **Bering B.P., Krasilnikova O.K., Serpinskiy V.V.** *Doklady AN SSSR.* 1976. V. 231. N 2. P. 373-376 (in Russian).

9. **Красильникова О.К., Беринг Б.П., Серпинский В.В., Дубинин М.М.** *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977. №5. С. 1194–1196.
10. **Беринг Б.П., Красильникова О.К., Сарахов А.И., Серпинский В.В., Дубинин М.М.** *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977. №11. С. 2435–2438.
11. **Серпинский В.В., Якубов Т.С.** *Изв. АН СССР. Сер.хим.* 1981. №1. С.71–76.
12. **Якубов Т.С.**Термодинамика адсорбционной деформации адсорбентов. Ст. в сб. Адсорбция и адсорбенты. Прага: Институт физической химии и электрохимии им. Я. Гейровского АН ЧССР. 1985. С.145–148.
13. **Кикоин А.К., Кикоин И.К.**Молекулярная физика. М.: Наука. 1976. 478 с.
14. **Tvardovskiy A.V.**Sorbent Deformation. Amsterdam, Boston, London etc.: Academic Press. 2006. 286 p.
15. **Набиулин В.В., Фомкин А.А., Твардовский А.В.** *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. №11. С. 2100–2104;

9. **Krasilnikova O.K., Bering B.P., Serpinskiy V.V., Dubinin M.M.** *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.* 1977. N 5. P. 1194–1196 (in Russian).
10. **Bering B.P., Krasilnikova O.K., Sarakhov A.I., Serpinskiy V.V., Dubinin M.M.** *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.* 1977. N 11. P. 2435–2438 (in Russian).
11. **Serpinskiy V.V., Yakubov T.S.** *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.* 1981. N 1. P. 71–76 (in Russian).
12. **Yakubov T.S.** Thermodynamics of adsorption deformation of adsorbents. Prague: Institut fizicheskoi khimii i elektrokhimii im. Ya. Geirovskogo AN ChSSR. 1985. P. 145–148 (in Russian).
13. **Kikoin A.K., Kikoin I.K.** Molecular physics. M.: Nauka. 1976. 478 p.(in Russian).
14. **Tvardovskiy A.V.** Sorbent Deformation. Amsterdam, Boston, London etc.: Academic Press. 2006. 286 p.
15. **Nabiulin V.V., Fomkin A.A., Tvardovskiy A.V.** *Zhurn. Fiz. Khimii*. 2011. V. 85. N 11. P. 2100–2104 (in Russian).

Поступила в редакцию 29.03.2016
Принята к опубликованию 20.06.2016

Received 29.03.2016
Accepted 20.06.2016

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5438

Для цитирования:
Бутина Ю.В., Кудаярова Т.В., Данилова Е.А., Семенишин Н.Н. Синтез и свойства макрогетероциклического соединения ABBB-типа с фрагментом 5-амино-2-додецил-3-имино-1,2,4-тиадиазолина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 36–40.

For citation:
Butina Yu.V., Kudayarova T.V., Danilova E.A., Semenishin N.N. Synthesis and properties of macroheterocyclic compound of ABBB-type with fragment of 5-amino-2-dodecyl-3-imino-1,2,4-thiadiazoline. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2016. V. 59. N 10. P. 36–40.

УДК: 54.057:547.794.3

Ю.В. Бутина, Т.В. Кудаярова, Е.А. Данилова, Н.Н. Семенишин

Юлия Валентиновна Бутина, Татьяна Владимировна Кудаярова, Елена Адольфовна Данилова (✉)

НИИ Макрогетероциклических соединений, Кафедра технологии тонкого органического синтеза, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
e-mail: danilova@isuct.ru (✉)

Николай Николаевич Семенишин

Отдел химии лантанидов, Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, ул. Люстдорфская дорога, 86, Одесса, Украина, 65020
e-mail: ssmbikola@yahoo.com

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ABBB-ТИПА С ФРАГМЕНТОМ 5-АМИНО-2-ДОДЕЦИЛ-3-ИМИНО-1,2,4-ТИАДИАЗОЛИНА

Данная работа посвящена описанию синтеза, методов очистки и физико-химических характеристик макрогетероциклического соединения ABBB-типа, которое содержит фрагмент 5-амино-2-додецил-3-имино-1,2,4-тиадиазолина. Это соединение обладает тетраазабактериохлорино-подобной структурой и может быть использовано как потенциальный сенсибилизатор в фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Кроме того, 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазол – это эталонный антигипоксант, и целевой продукт может приобрести его биологические свойства. Исходное соединение, 5-амино-2-додецил-3-имино-1,2,4-тиадиазолин, синтезировали прямым алкилированием 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола 1-бромдодеканом. Макрогетероциклическое соединение ABBB-типа получали конденсацией 1,3-дииминоизоиндолина (фрагмент B) и 5-амино-2-додецил-3-имино-1,2,4-тиадиазолина (фрагмент A) в феноле. Очистку полученного соединения осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве элюирующей смеси CH2Cl2:MeOH:C6H14. Оба соединения охарактеризованы данными масс-спектрального анализа, 1H ЯМР, ИК и электронной спектроскопии. Показано, что в электронных спектрах макрогетероциклического соединения в кислой среде наблюдается батохромный сдвиг максимума поглощения от 480 до 555 нм и появляются новые инфлексии при 692 и 721 нм, что подтверждает протонирование полученного соединения. Кислотно-основные свойства этого соединения будут описаны в следующей работе.

Ключевые слова: макрогетероциклическое соединения, строение тетраазабактериохлорина, алкилирование, 5-амино-2-додецил-3-имино-1,2,4-тиадиазол

UDC 54.057:547.794.3

Yu.V. Butina, T.V. Kudayarova, E.A. Danilova, N.N. Semenishin

Yuliya V. Butina, Tat’yana V. Kudayarova, Elena A. Danilova (✉)

International Research Laboratory on Nanomaterials (IRLoN), Research Institute of Macroheterocycles, Department of Fine Organic Synthesis, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
e-mail: danilova@isuct.ru (✉)

Nikolaiy N. Semenishin

Department of Chemistry of Lanthanides, A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine
e-mail: ssmbikola@yahoo.com

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUND OF ABBB-TYPE WITH FRAGMENT OF 5-AMINO-2-DODECYL-3-IMINO-1,2,4-THIADIAZOLINE

This work describes synthesis, methods of purification and physical-chemical characteristics of ABBB-type macroheterocyclic compound, which contains fragment of 5-amino-2-dodecyl-3-imino-1,2,4-thiadiazoline. This compound has similar to tetraazabacteriochlorin structure and it can be used as potentially sensitizer for photodynamic therapy of cancer. Moreover, 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazole is standard antihypoxant and its biological properties can occur in desired macroheterocyclic product. Parent compound, namely 5-amino-2-dodecyl-3-imino-1,2,4-thiadiazoline, was synthesized by alkylation of 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazole by 1-bromododecane. Macroheterocyclic compound of ABBB-type has been prepared by condensation 1,3-diiminoizoindoline (fragment B) and 5-amino-2-dodecyl-3-imino-1,2,4-thiadiazoline (fragment A) in phenol. Purification of obtained compound was carry out by method of column chromatography on silica gel using eluting mixture CH_2Cl_2:MeOH:C_6H_{14}. Both compounds were characterized by mass-spectrometry, ^1H NMR, UV-vis, IR spectroscopy. It was shown, that bathochromic shift of absorbtion maximum from 480 to 555 nm and emergence of new inflection at 692 and 721 nm are observed in UV-vis spectra of macroheterocyclic compound in acid medium, that confirms protonation of obtained compound. Acid-based behavior of this compound will be described in the next work.

Key words: macroheterocyclic compound, tetraazabacteriochlorin structure, alkylation, 5-amino-2-dodecyl-3-imino-1,2,4-thiadiazoline

INTRODUCTION

Thiadiazoles and their derivatives reveal a wide range of biological activities [1-3]. For instance, 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazole (**1**) is well known medicinal product Amtizol [4]. Some of its derivatives were used as antimicrobial, antifungal and anti-inflammatory agents, dyes, lubricants and analytical reagents [5]. Diaminoderivatives of thiadiazoles, particularly, 2,5-diamino-1,3,4-thiadiazole and 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazole, were successfully used as starting materials to synthesize macroheterocyclic compounds of ABABAB [6-11], ABAB [7, 12] and ABBB types [7, 13], correspondingly.

In recent times, scientists’ attention is dedicated to development of synthetic hydrated porphyrin derivatives such as chlorins and bacterioclorins, which absorb light in long wavelength range of spectrum [14] and are used as therapeutic agents for photodynamic therapy of cancer [15, 16].

Macroheterocyclic structures similar to tetraazachlorin- and tetraazabacteriochlorin can be obtained only using 2N-substituted 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazoles. Moreover, it is expected, that maximum of absorption of these compounds will shift in high IR region of spectrum that significantly will increase therapeutic effect of sensitizer. These compounds weren’t described in the literature earlier.

5-Amino-2-imino-3-pentyl-1,3,4-thiadiazoline obtained by direct alkylation of 2,5-diamino-1,3,4-thiadiazole [17, 18] was used for synthesis of three-units product [19, 20] and macroheterocyclic compound [7].

It seems to be very attractive to use alkylated 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazoles for this purpose. But to our knowledge, synthesis of these products was not founded in literature. Hence the first step of this work was to find a method to synthesize 5-amino-2-dodecyl-3-imino-1,2,4-thiadiazoline.

X-Ray study of protonated forms of **1** showed that the nitrogen atom located into the position 2 of 1,2,4-thiadiazole ring is to be the most pronounced nucleophilic center of 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazole [21]. Therefore, it is the most probable that direct alkylation of the last can be directed toward this atom.

EXPERIMENTAL PART

UV-vis spectra were measured with HITACHI U-2001 spectrophotometer. IR spectra were recorded with an AVATAR 360 FT-IR spectrometer. ESI-MS mass-spectra were measured with a Bruker Reflex III instrument, MALDI-TOF mass-spectra were registrated out with a AXIMA Confidence (SHIMADZU). ^{1}H NMR spectra were measured with a Bruker spectrometer in $CDCl_3$ at 500 MHz. Column chromatography was performed on silica gel Merck-60 (230-400 mesh, 60 Å). TLC was performed on aluminum sheets precoated with silica gel 60 F_{254} (E. Merck).

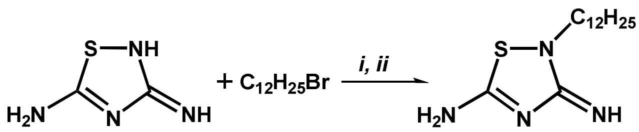
3,5-Diamino-1,2,4-thiadiazole (1) and *1,3-diiminoisoindoline (2).* The synthesis of compound 1 and 2 was carried out as described in studies [22, 23].

*5-Amino-2-dodecyl-3-imino-1,2,4-thiadiazoline (**3**).* Solution of 1-bromododecane (14.5 mL, 60.4 mmol) in CH_2Cl_2, **1** (2 g, 17.2 mmol) and MeOH (80 mL) was stirred with refluxing for 20 h. After triethylamine (4.2 mL, 30.2 mmol) was added to the reaction, the mixture was refluxed during 4 h. The solvent was evaporated and the resultant product was washed with water. The desired product was extracted by $CHCl_3$. The solvent was evaporated and a yellow oily was produced, which is soluble in low-polar organic solvents, and not soluble in water and hexane. Yield: 2.4 g (49%). Calc. EM 284.20. ESI-MS, *m/z:* 285 $[M+H]^+$. IR: ν (red glass)/cm^{-1}: 3309, 3142 (N-H, v), 2920, 2851 (C-H, alk), 1613 (N-H, d), 1541 (C=N, v), 1463, 1377, 1165, 720, 648, 565. UV-vis: λ_{max}/nm (CH_2Cl_2, C = $2.74 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}) (lgε): 252 (2.97). ^{1}H NMR: δ_H ($CDCl_3$, 500 MHz), ppm: 7.36 (s, 1H, -NH), 5.43 (s, 2H, -NH_2); 3.41 (tr, 2H, N-CH_2-.); 1.85 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-); 1.57-1.28 (m, 18H, -CH_2); 0.88 (tr, 3H, -CH_3).

2-Dodecyl-3,12,19,24-tetraimino-5,10,17,26-tetranitrylo-1-thio-28H,30H-tribenzo[f,k,p](1,6,10,15)-tetraazacyclooctadecene (**4**). The solution of **2** (130 mg, 0.9 mmol) and **3** (85 mg, 0.3 mmol) in phenol was stirred for 60 h at temperature 100-110 °C. The reaction mixture was washed from phenol by hot water. The desired product was purified by column chromatography (silica gel, CH_2Cl_2:MeOH:C_6H_{14} = 10:1:3). A maroon zone was collected and the solvent was evaporated. Formed after washing in acetonitrile and removing solvent a powder was dried under vacuum. Yield: 7 mg (3.7 %). Calc. EM 653.30. MALDI-TOF (DHB), *m/z:* 690.6 $[M+K-2H]^+$. ν (KBr)/cm^{-1}: 3237, 2964, 2925, 2853 (C-H_{alk}), 1739, 1647, 1556 (C=N v), 1461 (C-C v), 1378, 1264, 1091, 875, 713. UV-vis: λ_{max}/nm (CH_2Cl_2, c = $1.49 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}) (lgε): 263 (4.41), 480 (3.60); λ_{max}/nm (acetone, c = $1.49 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1}) (lgε): 457 (2.85); λ_{max}/nm (2,2,2-CF_3COOH, c = $1.49 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}) (lgε): 555 (3.82), 692 (3.39), 721 (3.37). ^{1}H NMR: δ_H ($CDCl_3$, 500 MHz): 11,18 (s, 2H, N-H_{cycl}), 8.10-7.69 (m, 12H_{arom}), 1.86-0.88 (25H_{alkyl}).

RESULTS AND DISCUSSION

Compound **3** was prepared by alkylation of **1** by 1-bromdodecane in boiling MeOH (Scheme 1).



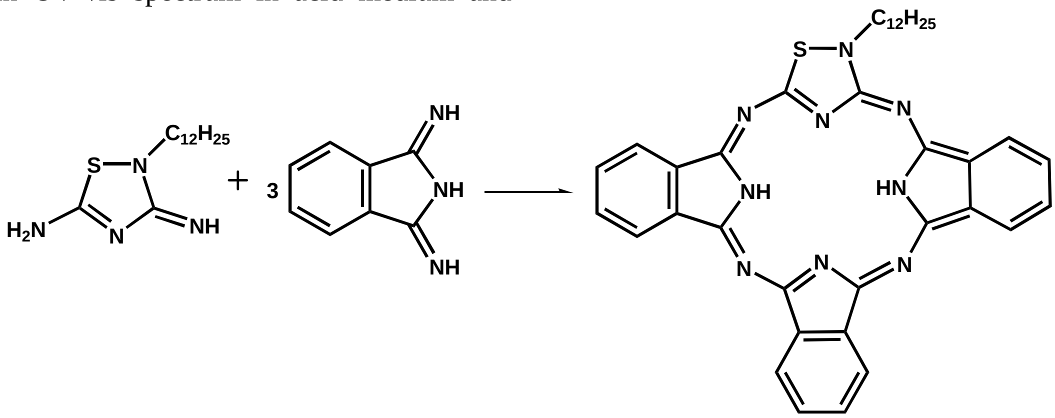
1 *i*: MeOH, NEt_3, t_{boil}; **3**
ii: H_2O, t_{room}

Scheme 1. The synthesis of 5-amino-2-dodecyl-3-imino-1,2,4-thiadiazoline
Схема 1. Синтез 5-амино-2-додецил-3-имино-1,2,4- тиадиазола

The mass spectrum of compound **3** is characterized by the present of a peak corresponding to the molecular ion with *m/z* = 285 in form $[M+H]^+$. In the IR spectrum of **3**, a series of bands at 3309, 3142 and 1613 cm^{-1} can be assigned to asymmetrical, symmetrical stretching, and deformation vibrations of the amino groups. A series of bands at 2920, 2851 cm^{-1} can be characterized as stretching valence C-H vibrations of the alkyl group. ^{1}H NMR spectrum of compound **3** reveals the signals at 0.88, 1.28-1.57, 1.85 and 3.41 ppm, which can be assigned to the protons of dodecyl group. Two singlets at 5.43 and 7.36 ppm characterize the resonance of the protons of amino and imino groups. Integral intensities of the signals confirm these assignments. These results are consistent with published for 3-alkyl-5-amino-2-imino-1,3, 4-thiadiazolines [17, 18] and pentylsubstituted 1,2,4-thiadiazoline [24].

Compound **4** was synthesized following the scheme 2.

The signal at 690.6 *m/z* in the mass-spectrum of **4** corresponds to $[M+K-2H]^+$ molecular ion. ^1H NMR spectrum in $CDCl_3$ shows the pyrrolic NH protons at 11.18 ppm. Strong absorbance at 263 nm dominates in UV-vis spectrum that demonstrates presence of thidiazole cycle while the band of lower intensity is located at 480 nm. It is similar to that of macroheterocyclic compound of ABBB-type with N-alkilsubstituted 1,3,4-thiadiazole moieties referred in [13]. Bathochromic shift from 480 to 555 nm was observed in UV-vis spectrum in acid medium and absorbance at 692 and 721 nm was appeared indicating protonation of compound **4** (Fig. 1) [25]. Beer-Lambert-Bouguer law is observed at concentration from $5.77 \cdot 10^{-4}$ to $14.9 \cdot 10^{-4}$ mol/L that confirms linear dependence of intensive of absorption on the concentration of solution **4** (Fig. 2). In the IR spectrum of **4**, the bands at 2964, 2925 and 2853 cm^{-1} correspond to C-H stretching vibrations of alkyl groups. The band at 3237 cm^{-1} can be assigned to stretching vibrations of isoindole N-H bond. The ^1H NMR spectrum of **4** reveals a signal at 11.18 ppm, which can be assigned to absorption of proton of the isoindole N-atom [10, 26, 27].



3 2 4

i: PhOH, τ = 60 h, t = 100-110 °C

Scheme 2. The synthesis of ABBB-type macroheterocyclic compound

Схема 2. Синтез макрогетероциклического соединения ABBB типа

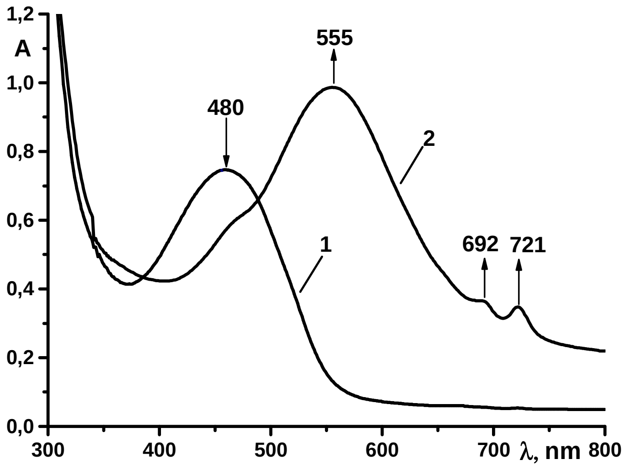


Fig. 1. UV-spectra of 4: 1 – CH_2Cl_2 (c = $1.49 \cdot 10^{-4}$ $mol \cdot L^{-1}$); 2 – CF_3COOH (c = $1.49 \cdot 10^{-4}$ $mol \cdot L^{-1}$)

Рис. 1. УФ спектры 4: 1 – CH_2Cl_2 (c = $1.49 \cdot 10^{-4}$ моль·$л^{-1}$); 2 – CF_3COOH (c = $1.49 \cdot 10^{-4}$ моль·$л^{-1}$)

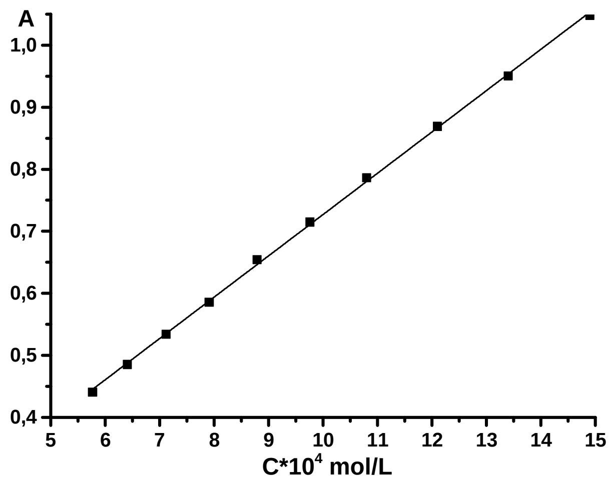


Fig. 2. Dependence of absorption intensity on the concentration of 4 (acetone, λ_{max} = 457 nm)

Рис. 2. Зависимость интенсивности поглощения от концентрации 4 (ацетон, λ_{max} = 457 нm)

CONCLUSIONS

The first representative of macroheterocyclic compound containing three isoindoline and one 2- alkyl-1,2,4-thiadiazoline fragments was synthesized.

ACKNOWLEDGMENT

This work was carried out by financial support from Russian Science Foundation 14-23-00204.

R E F E R E N C E S

1. **Siddiqui N., Ahuja P., Ahsan W., Pandeya S.N., Alam M.S.** Thiadiazoles: Progress report on biological activities. *J. Chem. Pharm. Res.* 2009. V. 1. N 1. P. 19-30.
2. **Kushwaha N., Kushwaha S.K.S., Rai A.K.** Biological activities of thiadiazole derivatives: A review. *Int. J. Chem. Tech. Res.* 2012. V. 4. N 2. P. 517–531.
3. **Mehta D., Taya P., Neetu.** A review on the various biological activities of thiadiazole. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2015. V. 7. N 4. P. 39–47.
4. **Krapivin S.V., Malyshev Al.U., Kharitonov A.V., Ermishina O.S., Shubin S.N., Luk'ianova L.D.** Neurophysiological analysis of the effects of antihypoxic versus psychotropic agents. *Ann. Rus. Acad. Med. Sci.* 2002. N 8. P. 32-37.
5. **Gupta J.K., Yadav R.K., Dudhe R., Sharma P.K.** Recent advancements in the synthesis and pharmacological evaluation of substituted 1,3,4-thiadiazole derivatives. *Int. J. Pharm. Tech. Res.* 2010. V. 2. N 2. P. 1493–1507. DOI:10.1002/chin.201050257.
6. **Islyaikin M.K., Danilova E.A., Yagodarova L.D., Rodríguez-Morgade M.S., Torres T.** Thiadiazole-derived expanded heteroazaporphyrinoids. *Org. Lett.* 2001. V. 3. N 14. P. 2153–2156. DOI:10.1021/ol015924l
7. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Trukhina O.N., Zakha-rov A.V., Islyaikin M.K.** Thiadiazole containing macrocyc-les as core – modified analogues of phthalocyanine. *Macroheterocycles.* 2010. V. 3. N 1. P. 33–37. DOI:10.6060/mhc2010.1.33.
8. **Bumbina N.V., Danilova E.A., Sharunov V.S., Filimonov S.I., Abramov I.G., Islyaikin M.K.** Synthesis of expanded alkylphenoxythiadiazole macroheterocycles. *Mendeleev Commun.* 2008. N 18. P. 289–290. DOI:10.1016/j.mencom.2008.09.022.
9. **Zakharov A.V., Shlykov S.A., Bumbina N.V., Danilova E.A., Krasnov A.V., Islyaikin M.K., Girichev G.V.** The structure of a thiadiazole-containing expanded heteroazaporphyrinoid determined by gas electron diffraction and density functional theory calculations. *Chem. Commun.* 2008. P. 3573–3575. DOI:10.1039/b804308f.
10. **Trukhina O.N., Rodréguez-Morgade M.S., Wolfrum S., Caballero E., Snejko N., Danilova E.A., Gutiérrez-Puebla E., Islyaikin M.K., Guldi D.M., Torres T.** Scrutinizing the Chemical Nature and Photophysics of an expanded hemiporphyrazine: The special case of [30]Trithia-2,3,5,10,12,13,15,20,22,23,25,30-dodecaazahexaphyrin. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 12991–12999. DOI:10.1021/ja104577d.
11. **Trukhina O.N., Zhabanov Y.A., Krasnov A.V., Danilova E.A., Islyaikin M.K.** Synthesis and thermal behavior of unsubstituted [30]trithia-2,3,5,10,12,13,15,20,22,23,25,30-dodecaazahexaphyrin. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2011. V. 15. N 11–12. P. 1287-1291. DOI:10.1142/S108842461100418X.
12. **Melenchuk T.V., Danilova E.A., Vorontsova A.A., Islyaikin M.K., Enakieva Yu.Yu., Gorbunova Yu.G.** Synthesis and properties of tert-butylsubstituted macroheterocyclic compound with 1,2,4-thiadiazole fragments. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2009. V. 52. N 8. P. 113–116 (in Russian).
13. **Melenchuk T.V., Danilova E.A., Islyaikin M.K.** Synthesis of N-alkylthiadiazole-containing macroheterocyclic compounds of ABBB type. *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. N 7. P. 1369–1372. DOI:10.1134/S1070363210070261.
14. **Grin M.A., Toukach P.V., Tsvetkov V.B., Reshetnikov R.I., Kharitonova O.V., Kozlov A.S., Krasnovsky A.A., Mironov A.F.** Bacteriochlorin-containing triad: Structure and photophysical properties. *Dyes and Pigments.* 2015. V. 121. P. 21–29. DOI:10.1016/j.dyepig.2015.04.034.
15. **Gamayunov S., Turchin I., Fiks I., Korchagina K., Kleshnin M., Shakhova N.** Fluorescence imaging for photodynamic therapy of non-melanoma skin malignancies – A retrospective clinical study. *Photonics and Lasers in Medicine.* 2016. V. 5. N 2. P. 101–111. DOI:10.1515/plm-2015-0042.
16. **Rudenko T.G., Shekhter A.B., Guller A.E., Aksenova N.A., Glagolev N.N., Ivanov A.V., Aboyants R.K., Kotova S.L., Solovieva A.B.** Specific features of early stage of the wound healing process occurring against the background of photodynamic therapy using Fotoditazin photosensitizer – amphiphilic polymer complexes. *Photochemistry and Photobiology.* 2014. V. 90. N 6. P. 1413–1422. DOI:10.1111/php.12340.
17. **Melenchuk T.V., Danilova E.A., Stryapan M.G., Islyaikin M.K.** Synthesis and properties of diaminothiadiazoles. *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. V. 78. N 3. P. 480–484. DOI:10.1134/ S1070363208030237.
18. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Trukhina O.N., Islyaikin M.K.** Diaminothiadiazoles – building blocks for macroheterocycles. *Macroheterocycles.* 2010. V. 3. N 1. P. 68–81. DOI:10.6060/mhc2010.1.68.
19. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Sud'ina E.E., Islyaikin M.K.** N1, N3-Bis(5-amino-3-pentyl-1,3,4-thiadiazole-2-ilidene)-2N-isoindole-1,3-diamine. Patent RF 2373205. 2009.
20. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Melekhonova E.E., Tyutina M.A., Islyaikin M.K.** Three-unit products from condensation of 3-alkylsubstituted 2,5-diamino-1,3,4-thiadiazoles with 1,1-dimethoxy-3-iminoisoindoline. *Macroheterocycles.* 2009. V. 2. N 3-4. P. 246–250. DOI:10.6060/mhc2009.3-4.246.
21. **Hołynska M., Korabik M., Kubiak M.** Pursuing new facts in the coordination capabilities of (1-diaminomethylene)thiourea (HATU): Products of the interaction with transition metal halides – structural investigations. *Polyhedron.* 2010. V. 29. N 1. P. 530–538. DOI:10.1016/j.poly.2009.06.045.
22. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Islyaikin M.K., Sud'ina E.E.** Method of synthesis of 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazole. Patent RF 2348623. 2009. DOI:10.1002/ange.19560680402.
23. **Baumann F., Bienert B., Rosch G., Vollmann H., Wolf W.** Isoindolenines as intermediate products of the phthalocyanine synthesis. *Angew. Chem.* 1956. V. 68. N 4. P. 133–168.
24. **Danilova E.A.** Synthesis, structural peculiarities and properties of substituted thiadiazole and azolcontained macroheterocyclic compounds of different structure. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 2011. 372 p. (in Russian).
25. **Islyaikin M.K., Danilova E.A., Romanenko Yu.V., Khelevina O.G., Lomova T.N.** in Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds.eds. T.N. Lomova, G.E. Zaikov. Leiden-Boston: BRILL. 2008. p. 219.
26. **Islyaikin M.K., Rodríguez-Morgade M.S., Torres T.** Triazoleporphyrazines: A new class of intrinsically unsymmetrical azaporphyrins. *Eur. J. Org. Chem.* 2002. N 15. P. 2460–2464. DOI:10.1002/1099-0690(200208)2002:15<2460::AID-EJOC2460>3.0.CO;2-H.
27. **Zhabanov Y.A., Zakharov A.V., Shlykov S.A., Trukhina O.N., Danilova E.A., Koifman O.I., Islyaikin M.K.** Molecular structure and tautomers of [30]trithia-2,3,5,10,12,13,15,20, 22,23,25,30-dodecaazahexaphyrin. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2013. V. 17. N 3. P. 220–228. DOI:10.1142/S1088424613500144.

Поступила в редакцию 23.05.2016
Принята к опубликованию 27.06.2016

Received 23.05.2016
Accepted 27.06.2016

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5383

Для цитирования:
Почиталкина И.А., Филенко И.А., Петропавловский И.А., Кондаков Д.Ф. Реологические характеристики суспензий в процессах кислотной переработки фосфорита Полпинского месторождения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 41–46.

For citation:
Pochitalkina I.A., Filenko I.A., Petropavlovskiy I.A., Kondakov D.F. Rheological properties of suspensions at acid treatment of phosphorite of Polpinsky deposit. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2016. V. 59. N 10. P. 41–46.

УДК 661.152.3,12,2

И.А. Почиталкина, И.А. Филенко, И.А. Петропавловский, Д.Ф. Кондаков

Ирина Александровна Почиталкина (✉), Игорь Анатольевич Филенко,
Игорь Александрович Петропавловский

Кафедра «Технология неорганических веществ и электрохимических процессов», Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., д. 9, Москва, Российская Федерация, 125047
E-mail: pochitalkina@list.ru (✉), chemistf@mail.ru, ipetropavlovsky@gmail.com

Дмитрий Феликсович Кондаков

Лаборатория природного и минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, Российская Федерация, 119991
E-mail: kdf@igic.ras.ru

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУСПЕНЗИЙ В ПРОЦЕССАХ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТА ПОЛПИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ориентируясь на производство сложных удобрений азотнокислотным разложением полпинского фосфорита, исследована реология суспензий на стадиях разложения, аммонизации и смешения с калийсодержащим компонентом. Показано влияние исходной концентрации кислоты, мольного отношения аммиак/фосфорная кислота, соотношения Ж/Т, хлорида калия на вязкость полученных суспензий. Получены зависимости вязкости исследуемых суспензий от скорости сдвига для вышеперечисленных стадий. Показана технологическая целесообразность азотнокислотной переработки фосфорита Полпинского месторождения на NP- и NPK-удобрения.

Ключевые слова: кислые пульпы, аммонизированные пульпы, физико-механические свойства

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

UDC 661.152.3,12,2

I.A. Pochitalkina, I.A. Filenko, I.A. Petropavlovskiy, D.F. Kondakov

Irina A. Pochitalkina (✉), Igor A. Filenko, Igor A. Petropavlovskiy

Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya square, 9, Moscow, 125047, Russia
E-mail: pochitalkina@list.ru (✉), chemistf@mail.ru, ipetropavlovsky@gmail.com

Dmitry F.Kondakov

Laboratory of Natural and Mineral raw, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Leninsky prospect, 31, Moscow, 119991, Russia
E-mail: kdf@igic.ras.ru

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SUSPENSIONS AT ACID TREATMENT OF PHOSPHORITE OF POLPINSKY DEPOSIT

One can see that there is the global trend all over the world of progressive depletion of industrially significant deposits of phosphate ores. Besides, there is reducing containing of the main's component, phosphorus pentoxide, and amount in it at all. It's requires from manufacturers of mineral fertilizers to pay attention on a poor ores and a low grade phosphate raw materials. The study of its physical, chemical and technological features is directed on a search of the effective ways of their processing in to phosphoric acid and phosphate-based fertilizers. The processing of the poor and low grade phosphate to certified products is complicated by a high content of impurity species in it. These species have a close mutual germination of phosphate minerals that it is necessary to consider at adaptation of the new types of raw materials to the industrial technological schemes or in case of developing of a new effective ways of their processing. Focusing on the production of complex fertilizers by the nitric acid decomposition of Polpinsky phosphorite, in the present work it have been researched one of the most important properties of reaction slurries, obtaining during the acid decomposition of phosphate raw materials, the rheology of slurries at the stape of decomposition, ammonization and mixing with potassium containing component. The influences of the initial concentration of acid, the molar relation of ammonia and phosphoric acid, the ratio of liquid and solid phases and influence of potassium chloride adding for the viscosity of the obtained suspensions are shown. For the studied suspensions the dependence of viscosity on shear rate for the all above mentioned stapes was obtained. The fundamental technological feasibility of nitric acid processing of Polpinsky deposit phosphorite to the complex nitrogen-phosphorus- and nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers is shown. Herewith the high extent of raw material decomposition, about 99 per cents, and convey the phosphorus in digestible form in to the product was achieved.

Key words: acidic pulp, ammonized pulp, physical and mechanical properties

Азотнокислотная переработка фосфатного сырья является одним из эффективных методов получения сложных удобрений. Применение этого метода наиболее целесообразно для бедных (содержащих менее 28% P_2O_5), труднообогатимых фосфоритов, в числе которых находятся отечественные: вятско-камские, егорьевские, полпинские и др. Обращение к перечисленным фосфоритам является актуальной задачей, поскольку эксплуатируемые около века апатитовые руды Кольского полуострова заметно истощаются, а потребность в фосфорсодержащих удобрениях постоянно возрастает [1].

Использование альтернативных источников фосфатного сырья в технологии получения сложных удобрений требует глубокого изучения состава и свойств сырья, кинетики кислотного разложения, а также реологических характеристик исследуемых систем на отдельных стадиях процесса: кислотного разложения фосфатного сырья, аммонизации полученной кислотной вытяжки и смешения ее с калийной солью. Эти характеристики важны для расчета и подбора реакционного, транспортирующего и коммуникационного оборудования при создании промышленных схем получения удобрений.

Исходным фосфатным сырьем для настоящих исследований служил фосфорит Полпинского месторождения, интерес к которому обусловлен его удобным географическим положением и достаточным для промышленной переработки запасом [2]. Разложение фосфорита проводили азотной кислотой (HNO_3 – «х.ч.» ГОСТ 4461-77) 30 и 47% концентрации, нейтрализацию азотнофосфорнокислотной вытяжки осуществляли аммиаком газообразным (NH_3 – марка В, ГОСТ 6221-62), в качестве третьего питательного компонента получаемых сложных удобрений использовали калий хлористый (KCl – «ч.д.а.» ГОСТ 4234-77).

Технологические опыты проводили с использованием термостата "Julabo F12" (Julabo GMBH, Германия), содержание P_2O_5 в жидкой фазе на стадиях разложения и аммонизации определяли с помощью спектрофотометра КФК-03-01 (ЗОМЗ, РФ), контроль pH исследуемых систем осуществляли с помощью иономера эксперт-001 (Эконикс-эксперт, РФ), физико-механические исследования систем, полученных на отдельных стадиях процесса, выполняли с помощью ротационного вискозиметра «BROOKFIELD DV-III+» (Brookfield, США).

В табл. 1 приведен химический состав полпинского фосфорита (образец 1), который, как и его структура, были установлены нами ранее [3], а также для сравнения представлены составы других образцов фосфатного сырья: егорьевского фосфорита (образец 2) и хибинского апатитового концентрата (образец 3) [4, 5].

Исследуемый полпинский фосфорит отличается сравнительно низким содержанием полуторных оксидов и карбонатных примесей и, в то же время, высоким содержанием нерастворимого в кислотах остатка (н.о.) в виде SiO_2. Карбонат-апатитный тип фосфатного минерала предполагал его высокую реакционную способность в отношении минеральных кислот, что позволяло проводить кислотное разложение полпинского фосфорита при температуре окружающей среды [6-9].

Таблица 1

Химический состав фосфатного сырья различных месторождений

***Table 1.* The chemical composition of various phosphorous raw deposits**

Образец	Содержание, % масс.					
	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CO_2	н.о.
1	19,5-21,5	30,5-33,3	1,4-2,3	1,2-1,7	3,4-5,0	31,0-37,0
2	20,4-23,3	32,6-36,0	4,7-7,0	4,0-4,6	4,1-7,4	18,0-19,0
3	39,4	29,2-52,1	1,2-1,7	1,4-2,4	1,6	4,7

В настоящей работе приводятся результаты исследований реологических характеристик реакционных суспензий при получении сложных NP- и NPK-удобрений путем азотнокислотного разложения полпинского фосфорита. Преимуществом выбранного метода по сравнению с серно- и солянокислотным разложением является меньшая растворимость примесей железа и алюминия в образующейся суспензии. Образующиеся при этом фосфаты железа и алюминия оказывают негативное влияние на фильтруемость суспензий. В частности, ввиду высокого содержания Fe_2O_3 и Al_2O_3 (8,5-11,6% вместо допустимого 2,4%), прямая переработка егорьевского фосфорита технологически нецелесообразна [10].

Азотнокислотное разложение фосфорита проводилось в стеклянном термостатируемом лабораторном реакторе с перемешиванием при ранее установленных оптимальных условиях: температура 25 °С, норма азотной кислоты 140% от стехиометрического соотношения, коэффициент разложения сырья при этом составлял 99,4%. Аммонизация азотнофосфорнокислотной вытяжки осуществлялась газообразным аммиаком, в результате экзотермической реакции происходил разогрев пульпы до 75–80 °С. Во избежание ретроградации фосфора в процессе аммонизации, осуществляли периодический контроль показателя pH 10%-ного раствора суспензии [11]. По достижении pH 4,5 в аммонизированную пульпу вводили хлорид калия и перемешивали в течение 5 мин.

Измерения вязкости суспензий проводили в термостатируемой стеклянной ячейке при различных скоростях вращения ротора в интервале от 5 до 250 об/мин. Скорость сдвига варьировали в интервале 1,4-71,1 $с^{-1}$. Принцип работы вискозиметра основан на измерении создаваемого пружиной крутящего момента, необходимого для поддержания заданного значения скорости вращения цилиндрического ротора, погруженного в исследуемую пульпу. Обработку экспериментальных данных осуществляли следующим образом.

Состояние неньютоновской жидкости описывается степенной зависимостью Оствальда-де Виля:

$$\tau = k\cdot(\gamma)^n$$

Принято допущение, что исследуемые нами системы представляют собой несжимаемую, многофазную, высоковязкую среду, с ламинарным режимом течения. Для таких систем в случае простого деформирования степенной закон Оствальда-де Виля можно представить как:

$$\tau = k\cdot(\partial u/\partial y)^n,$$

где: τ – напряжение сдвига, Па; k – коэффициент густоты потока, Па·с^n; $\partial u/\partial y$ – градиент скорости вдоль оси, перпендикулярной к плоскости сдвига слоев жидкости (скорость сдвига), с$^{-1}$; n – безразмерный показатель поведения жидкости (для ньютоновских жидкостей n = 1, для псевдопластичных < 1, для дилатантных > 1).

По результатам трех параллельных измерений для каждой исследуемой системы (кислых, аммонизированных суспензий и суспензий после введения хлорида калия) строились графические зависимости $\mu = f(\gamma)$.

На рис. 1 представлены реологические характеристики азотнокислотных суспензий на стадии разложения различных образцов фосфатного сырья, полученные при температуре 25 °С, исходной концентрации азотной кислоты 30% (масс.) и отношении Ж:Т = 2,7:1.

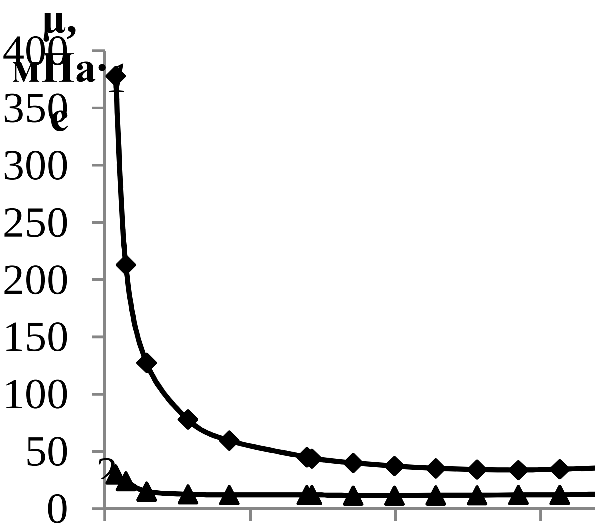


Рис. 1. Зависимость вязкости μ азотнокислотных суспензий фосфатного сырья от скорости сдвига γ при температуре 25 °С для полпинского фосфорита (1) и хибинского апатитового концентрата (2).
Fig. 1. The viscosity (μ) – shear rate (γ) dependence for pulps treated by nitric acid at 25 °C. 1 – Polpino raw material, 2 – Khibin apatite concentrate

Как видно из рис. 1, кислотные суспензии фосфоритов полпинского месторождения являются более структурированными дисперсными системами по сравнению с кислотной суспензией хибинского апатитового концентрата. Это объясняется набуханием в водных растворах глинистых примесей, входящих в состав фосфоритов. В связи с этим, для них ярче выражена зависимость вязкости от скорости сдвига, особенно при относительно низких значениях γ. С увеличением напряжения сдвига происходит уменьшение динамической вязкости исследуемых систем, для которых при γ ≥ 35 с$^{-1}$ (120 об/мин) достигается максимальное разрушение структуры потока. Следует отметить, что в реакторном отделении производства NPK удобрений из апатитового концентрата создается интенсивное перемешивание, которое в зависимости от вязкости суспензий варьируется в диапазоне 120-240 об/мин, а критерием технологичности суспензий указанного производства регламентируется предельно допустимое значение вязкости, составляющее 1000 мПа·с при скорости сдвига 10 с$^{-1}$, что соответствует 35 об/мин [12].

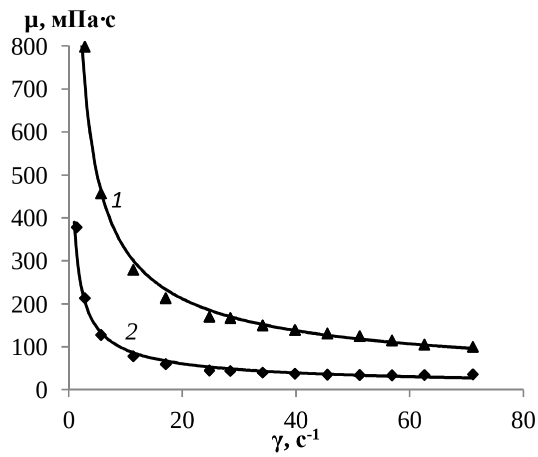


Рис. 2. Зависимость вязкости μ азотнокислотной суспензии от скорости сдвига γ при температуре 25 °С и различной концентрации кислоты. 1 – азотная кислота 47%, 2 – 30%
Fig. 2. The viscosity (μ) – shear rate (γ) dependence for pulps treated by nitric acid at 25 °C and various concentration of nitric acid. 1 – nitric acid 47%, 2 – 30%

На рис. 2 показано влияние исходной концентрации азотной кислоты (30 и 47% масс.) на вязкость полученных суспензий. Так, увеличение концентрации кислоты в 1,5 раза (кр. 1 и 2) приводит к уменьшению отношения Ж:Т от 2,7 до 1,9 и коэффициента разложения фосфорита от 99,8±0,2 до 99,4±0,2%, в результате чего вязкость суспензии увеличивается в 3,2 раза и при γ = 10 с$^{-1}$

составляет 310 мПа·с. Тем не менее, указанное значение не превышает допустимого при разложении апатита азотной кислотой промышленной концентрации (47%).

В процессе аммонизации суспензии, описываемой уравнениями реакций:

$$Ca(NO_3)_2 + H_3PO_4 + NH_3 \rightarrow CaHPO_4 + NH_4NO_3 \quad (1)$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 + NH_3 \rightarrow CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4 \quad (2)$$

$$NH_4H_2PO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4 \quad (3)$$

по мере увеличения pH происходит кристаллизация фосфатов кальция, так при pH выше 2,5 образование твердой фазы приводит к увеличению вязкости систем [13]. Кристаллы фосфатов кальция, обладая хорошо развитой поверхностью, придавали аммонизированной суспензии при pH выше 4,0 тиксотропные свойства, которые особенно заметно проявлялись на относительно небольших значениях скорости сдвига (γ < 10 с$^{-1}$).

Усредненные экспериментальные данные определения вязкости суспензий азотнокислотного разложения полпинского фосфорита с различной степенью аммонизации представлены в табл. 2.

Таблица 2

Вязкость суспензий с различной степенью аммонизации при температуре 80 °С

Table 2. **Pulp's viscosity with various ammonization degrees at 80 °C**

Характеристики суспензии	Аммонизация суспензии после АК разложения			
$[NH_3]:[H_3PO_4]$	0,5	1,0	1,5	2,0
μ, мПа·с	340	680	850	910

В процессе аммонизации физико-механические свойства азотнокислотных вытяжек фосфатного сырья резко изменяются. Так, при увеличении мольного отношения $[NH_3]:[H_3PO_4]$ от 0,5 до 2,0 они представляют собой структурированные дисперсные системы, вязкость которых увеличивается в 2,7 раза. При этом следует отметить, что аммонизированные суспензии при $[NH_3]:[H_3PO_4]$ = 2 сохраняют текучесть, при которой возможна их транспортировка по технологической системе и дальнейшая переработка. Суспензии, аммонизированные до мольных соотношений 1,5 и 2,0 при температуре 80 °С имеют влажность 33,2 и 32,9 % соответственно, а их динамическая вязкость составляет 860–910 мПа·с, что сопоставимо с вязкостью промышленных нитратсодержащих пульп в производстве NPK-удобрений из апатита (630–680 мПа·с).

При последующем введении в исследуемые суспензии порошкообразного хлорида калия отмечается уменьшение динамической вязкости суспензий на 20-24% и при указанной температуре (80 °С) ее значения составляли 680-730 мПа·с (рис. 3). Объяснение этого эффекта связано с образованием новых фаз в ходе обменных реакций с хлоридом калия, обеспечивающих большую подвижность пульпы.

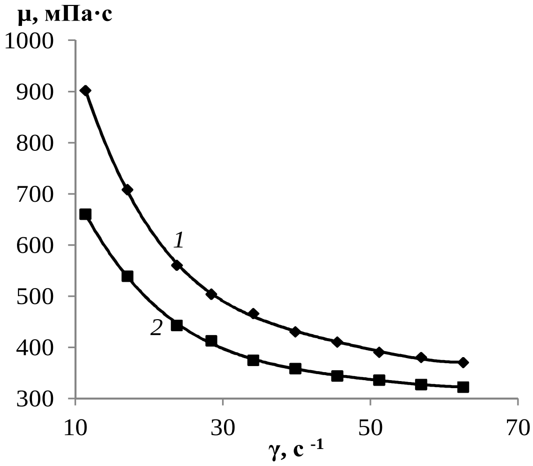


Рис. 3. Зависимость вязкости μ аммонизированной суспензии от скорости сдвига γ при температуре 80 °С без добавки (1) и с добавкой (2) хлорида калия.

Fig. 3. The viscosity (μ) – shear rate (γ) dependence for ammonized pulps at 80 °C without addition of potassium chloride (1) and with addition of potassium chloride (2)

ВЫВОДЫ

Показатели динамической вязкости суспензий из полпинского фосфорита, установленные экспериментально в представленной работе, позволяют судить о возможности реализации технологического процесса получения сложных удобрений азотнокислотным способом с использованием существующего технологического оборудования действующих производств.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ангелов А.И., Левин Б.В., Барбашин А.А.** Возможности промышленности фосфорных удобрений в обеспечении продовольственной безопасности России. *Мир серы, N, P и K.* 2005. Вып. 5. С. 3-9.
2. Технология фосфорных и комплексных удобрений. Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. М.: Химия. 1987. 464 с.

REFERENCES

1. **Angelov A.I., Levin B.V., Barbashin A.A.** The phosphate fertilizers industry's possibilities to provide Russian food secure. *Mir sery, N, P and K.* 2005.N 5. P. 3-9 (in Russian).
2. Technology of phosphoric and complex fertilizers. Eds. S.D. Evenchik and A.A. Brodsky. M.: Khimiya.1987. 464 p. (in Russian).

3. **Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б.** Оценка возможности обогащения и химической переработки некондиционного фосфатного сырья на основе исследования химического и минералогического состава. *Хим. пром-ть сегодня*. 2012. №4. С. 5-8.
4. **Добрыднев С.В., Почиталкина И.А. Бесков В.С., Богач В.В.** Исследование кинетических закономерностей процесса кислотного разложения фторапатита ионометрическим методом. *Журн. прикл. хим.* 2001 Т.74. Вып. 10. С. 1579-1581.
5. **Dobrydnev S.V., Bogatch V.V., Potchitalkina I.A., Beskov V.S.** Potentiometric (acidimetric) study of the fluoroapatite concentrate decomposition reaction with nitric acid. *Hemic industrie.* 2000. N 54 (7-8). P. 319-323.
6. **Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Окрушко Е.Ю.** Кинетика азотнофосфорнокислотного разложения полпинского фосфорита. *Успехи в химии и хим. технологии*. 2014. Т. 28. № 5(154). С. 133-135.
7. **Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Филенко И.А., Кондаков Д.Ф.** Разложение высокореактивного фосфатного сырья в условиях дискретной подачи кислоты. *Хим. технология.*2015. Т. 16. № 3. С. 136-139.
8. **Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Киселев В.Г.** Кристаллизация монокальцийфосфата из солянофосфорнокислотного раствора при переработке бедного фосфатного сырья. Материалы международной научно-практической конференции: “Фосфатное сырье: производство и переработка”. М.: ФОСАГРО. 2012. С. 17-19.
9. **Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Ахназарова С.Л., Мырзахметова Б.Б.** Получение монокальцийфосфата из бедного фосфатного сырья жидкофазным рециркуляционным способом. *Хим. технология*. 2012. №8.С. 453-456.
10. **Классен П.В., Сущев В.С., Кладос Д.К., Миронов В.Е.** Изучение возможности использования отечественных фосфоритов (на примере егорьевских) для получения ЭФК и фосфорсодержащих удобрений. *Хим. промсть сегодня*. 2010. №2. С. 24-31.
11. **Борисов В.М., Ажикина Ю.В., Гальцов А.В.**Физико-химические основы получения фосфорсодержащих удобрений. Справочное пособие. М.: Химия. 1983. 144 с.
12. **Малявин А.С., Казак В.Г., Бризицкая Н.М.** Реологические свойства аммонизированных пульп, полученных с использованием низкосортного фосфатного сырья (Вятско-Камск.). *Хим. технология*. 2007. Т. 8. № 1. С. 23-24.
13. **Кустюкова А.А., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А.** Исследование реологических свойств кислых и аммонизированных фосфатных пульп. *Успехи в химии и хим. технологии*. 2014. Т. 28. № 5 (154). С. 114-116.

3. **Petropavlovskiy I.A., Pochitalkina I.A., Kiselev V.G., Kondakov D.F., Sveshnikova L.B.** The low grade phosphate raw materials enrichment possibility estimation on the base of study of chemical and mineralogical composition.*Chem. Ind. today.* 2012. N4. P. 5-8 (in Russian).
4. **Dobrydnev S.V., Pochitalkina I.A., Beskov V.S., Bogach V.V.** The investigation of kinetic regularities of fluorapatite’s acid decomposition process by ionometric method. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2001. V.74. N10. P. 1579-1581 (in Russian).
5. **Dobrydnev S.V., Bogatch V.V., Potchitalkina I.A., Beskov V.S.** Potentiometric (acidimetric) study of the fluoroapatite concentrate decomposition reaction with nitric acid. *Hemic industrie.* 2000. N 54 (7-8). P. 319-323.
6. **Pochitalkina I.A., Petropavlovskiy I.A., Okrushko E.Yu.** The kinetic of polpinsky phosphorite decomposition by nitric and phosphoric acids. *Uspekhi Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 28. N 5(154). P. 133-135 (in Russian).
7. **Pochitalkina I.A., Petropavlovskiy I.A., Filenko I.A., Kondakov D.F.** Decomposition of high reactivity phosphate raw by discrete acid’input. *Khim. Tekhnol.* 2015. V.16. N3. P. 136-139 (in Russian).
8. **Pochitalkina I.A., Petropavlovskiy I.A., Kiselev V.G.** Crystallization of monocalciumphosphate from hydrochloric-phosphoric acid solution during poor phosphate raw processing. The materials of international scientific-practical conference “Phosphate raw: production and processing”. M.: FOSAGRO. 2012. P.17-19.
9. **Petropavlovskiy I.A., Pochitalkina I.A., Kiselev V.G., Akhnazarova S.L., Myrzakhmetova B.B.** Obtaining of monocalciumphosphate from poor phosphate raw by liquid phase recycling method. *Khim. Tekhnol.* 2012. N8. P. 453-456 (in Russian).
10. **Klassen P.V., Sushchev V.S., Klados D.K., Mironov V.E** The study of domestic phosphorites using possibility (on egorievk’s example) for obtaining of phosphoric acid and phosphorous containing fertilizers. *Khim. Promysh. Segodnya.* 2010. N 2. P. 24-31 (in Russian).
11. **Borisov V.M., Azhikina Yu.V., Galtsov A.V.** Physical-chemical bases of production of phosphoric fertilizers. M.: Khimiya. 1983. 144 p. (in Russian).
12. **Malyavin A.S., Kazak V.G., Brizitskaya N.M.** The rheological properties of ammonized pulps obtained by using Vyatsko-Kamsk low grade phosphate raw. *Khim. Tekhnol.* 2007. V. 8. N 1. P. 23-24 (in Russian).
13. **Kustyukova A.A., Pochitalkina I.A., Petropavlovskiy I.A.** The investigation of acidic and ammonized phosphate pulps rheological properties. Uspekhi Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 28. N5 (154). P. 114-116 (in Russian).

Поступила в редакцию 21.04.2016
Принята к опубликованию 20.06.2016

Received 21.04.2016
Accepted 20.06.2016

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5426

Для цитирования:
Недела Д., Странска Э., Кршивчик Я., Вайнертова К., Гадрава Я., Каримов Э.Х., Мовсумзаде Э.М. Влияние армирования на свойства гетерогенной биполярной мембраны. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 47–53.

For citation:
Nedela D., Stranska E., Krshivchik J., Vaynertova K., Hadrava J., Karimov E.H., Movsumzade E.M. Influence of reinforcement on the of heterogeneous bipolar membrane properties. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2016. V. 59. N 10. P. 47–53.

УДК 541.13:544.726

Д. Недела, Э. Странска, Я. Кршивчик, К. Вайнертова, Я. Гадрава, Э.Х. Каримов, Э.М. Мовсумзаде

Давид Недела, Элишка Странска, Ян Кршивчик, Кристина Вайнертова, Ярослав Гадрава

Отдел мембран, ООО «MemBrain», Под Винницы, 87, г. Страж-под-Ралскем, Чешская Республика, 471 27
E-mail: david.nedela@membrain.cz, eliska.stranska@membrain.cz

Эдуард Хасанович Каримов (✉)

Лаборатория разрушающих и других видов испытаний ООО ПКФ «Полипласт», ул. Левый берег, 36, Ишимбай, респ. Башкортостан, Российская Федерация, 453203
E-mail: karimov.edyard@gmail.com (✉)

Эльдар Мирсамедович Мовсумзаде

Кафедра общей и аналитической химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, респ. Башкортостан, Российская Федерация, 453203
E-mail: Eldarmm@yahoo.com

ВЛИЯНИЕ АРМИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННОЙ БИПОЛЯРНОЙ МЕМБРАНЫ

Биполярные мембраны используются в электромембранных технологиях, при помощи которых производятся кислоты и гидроксиды из соответствующих солей. Свойства биполярной мембраны существенно влияют как на сам процесс электродиализа, так и на конструкцию электродиализатора. Целью настоящего исследования является сравнение трех типов биполярных мембран. Первая мембрана была положена в основу обеих последующих. Она представляет собой экструдированную гетерогенную мембрану, изготовленную на соэкструзионной линии. Второй образец мембраны подвергся в прессе армированию при помощи двух полипропиленовых текстилей. Третий образец обрабатывали в прессе при тех же самых условиях, как описано выше, за исключением того, что армирующий материал не был использован. У подготовленных мембран сравнивались размерные и весовые изменения в процессе набухания, электрохимические свойства и полученные параметры технологических испытаний на устройстве EDBM-Z. Использование армирующей ткани в биполярной мембране в значительной степени влияет на направление набухания мембраны. В то время как неармированные мембраны больше набухают по площади, армированные мембраны наиболее набухают в толщину. Это существенно меняет их транспортные свойства, которые влияют как на форму кривой вольтамперной характеристики, так и на результаты технологических испытаний. Мембраны, армированные тканями, показывают при испытаниях более высокую эффективность и низшее потребление энергии на 23%, чем подвергшиеся прессованию мембраны. Транспортировка соли на единицу площади мембраны для обоих типов мембран одинаковая. Экструдированная мембрана без последующего прессования показывает по всем наблюдаемым параметрам значительно худшие величины.

Ключевые слова: биполярная мембрана, катионная смола, анионная смола, анод, катод, ионы солей, полиэтилен

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

UDC 541.13:544.726

D. Nedela, E. Stranska, J. Krshivchik, K. Vaynertova, J. Hadrava, E.H. Karimov, E.M. Movsumzade

David Nedela, Eliska Stranska, Jan Krshivchik, Kristyna Vaynertova, Jaroslav Hadrava

Membrane Department, MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, Stráž pod Ralskem, 471 27, Czech Republic
E-mail: david.nedela@membrain.cz, eliska.stranska@membrain.cz

Eduard Kh. Karimov (✉)

Laboratory of Destructive and Other Tests, PKF "Polyplast", Levyiy bereg str., 36, Ishimbaiy, Rep. Bashkortostan, 453203, Russia
E-mail: karimov.edyard@gmail.com (✉)

Eldar M. Movsumzade

Department of General and Analytical Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, Rep. Bashkortostan, 453203, Russia
E-mail: eldarmm@yahoo.com

INFLUENCE OF REINFORCEMENT ON THE OF HETEROGENEOUS BIPOLAR MEMBRANE PROPERTIES

Bipolar membranes are used in electromembrane technologies with the help of which acids and hydroxides are produced from the corresponding salts. Properties of the bipolar membrane have significant impact as on electrodialysis process itself, so on the structure electrodialysis apparatus. The purpose of this study is to compare three types of bipolar membranes. The first membrane was the basis for the next two. It represents a heterogeneous extruded membrane made in the co-extrusion line. The second sample of the membrane was exposed to reinforcement in molding machine with the use of two polypropylene textiles. The third sample was treated in the molding machine under the same conditions except for using reinforcing material. We prepared membranes compared The said prepared membranes were thoroughly compared in relation of dimentional and weight changes during swelling, electrochemical properties and parameters of technological tests with the use of EDBM-Z device. The use of reinforcing fabric in the bipolar membrane greatly affects the direction of the membrane swelling: membranes without reinforcing swell larger in size; reinforced membranes – grow in thickness. This significantly change their transport properties, which affect both the shape of the current-voltage characteristic curve, and the results of technological tests. Membranes reinforced with fabrics when tested show higher efficiency and 23% lower energy consumption in comparison with the membranes subjected to compression. Transporting of salt per area unit of the membrane for the both types of membranes is same. Extruded membrane without subsequent compaction shows much worse values for all the observed parameters.

Keywords*:* bipolar membrane, cationic resin, anionic resin, anode, cathode, salt ions, polyethylene

INTRODUCTION

The bipolar membranes (BM) consist of two layers of ion-exchange material. One layer is a cation exchanger, and the second one an anion exchanger. After application of suitable voltage dissociated water concentrates on a boundary line of this two phases (Fig. 1). Cation exchange bed produces transporting of proton to cathode and anion exchange bed moves hydroxyl ion to anode. This phenomenon is the basis of electrodialysis technology with bipolar membrane t (EDBM) in production of acids and bases for the corresponding salts.

Heterogeneous bipolar membranes, manufactured by OOO «MemBrain», have been made without using of some reinforcing fabric. Prepared in such a way membranes have several "inappropriate" properties. The first is too high brittleness in dry state making handling of the membrane and it's formatting to be hindered. Absence of some reinforcing fabric also significantly affects the mechanical properties of the membranes in their swollen state. Membranes are very soft. It causes their bending and extrusion. Another disadvantage of unreinforced membrane is their swelling. Membranes without reinforcement change their size (first of all parameters of their surface area - length and width of the membrane). This manifests itself not only in the primary swelling, but also at changing of the ionic form of the ion exchange particles in the membrane. Due to the last two disadvantages it is especially difficult to use them in EDBM plants. Membranes in these plants bend, clog chambers and inlets. This leads to overflowing between separate circuits. As a result, reduces the effectiveness EDBM process decreases.

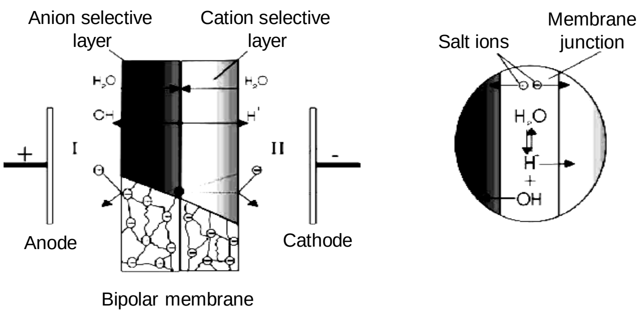


Fig. 1.Diagram of the bipolar membrane [1]
Рис. 1.Схема биполяной мембраны [1]

EXPERIMENTAL

Sample preparation

Bipolar membranes are made of finely reground mixture of ion exchange resins and a bounding agent, as a rule it is polyethylene. Washed and dried ion exchanger was pulverized in a vibratory mill «Vibrom 42S» so that at least about 99% of particles have a size less than 100 microns. Ion-exchange resins were then blended with the linear polyethylene of low density at weight ratio of 3:2 in continuous mixer «Xinda SJW-45». Manufactured granulated mixture was then extruded in order to obtain a form of a flat membrane of 0.35 mm thick in co-extrusion line. Membranes were divided into three samples. The first of these (designated as BM1) was not subjected to any further processing. Two others were treated on a laboratory press «Presshydraulika ZHOT60MT» at 140 °C during 20 min without pressure, the next 10 min at the same temperature under the pressure of 50 atm. Cooling of the sample to a temperature of 50 °C was executed without pressure reducing. The second sample (marked as BM1-P) was only extruded under the conditions mentioned above. In the third sample (designated as BM1-T) under the above conditions were pressed-in two polypropylene fabrics «Sefar IEM-05-195/70» of 70 micron [2], one on each side.

BM specifications

Changing of the membrane size after swelling were performed on the samples of 10×10 cm size, which were dried at 105 °C and then swollen in demineralized water.

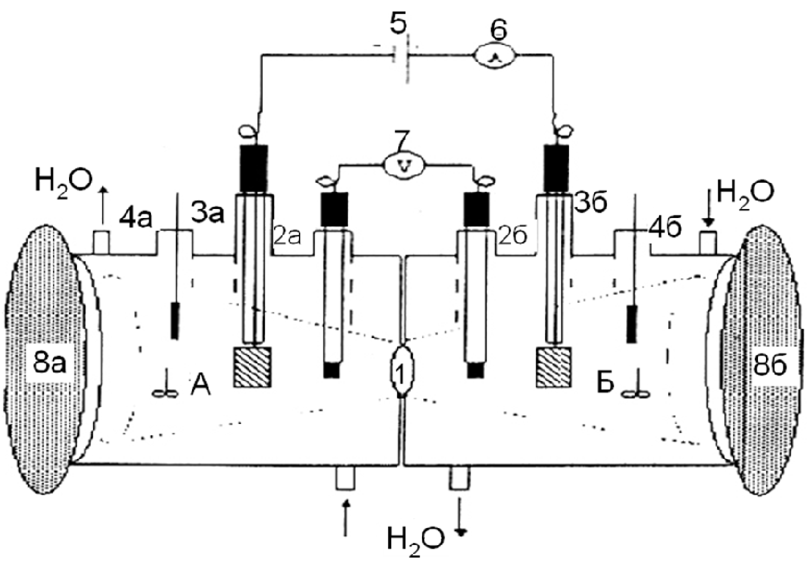


Fig. 2. The electrochemical cell for measuring V-A characteristics. A, B - conical chamber s with solution of 0.5 M KCl; 1 - membrane sample; 2a, 2б - reference electrodes Ag / AgCl; 3a, 3б - Pt-electrodes; 4a, 4б - thermometers; 5, 6, 7 - connection of potentiostat; 8a, 8б - clamping plates

Рис. 2. Электрохимическая камера для измерения V-A характеристики: А, Б – конические камеры с раствором 0,5M KCl; 1 – мембранный образец; 2а, 2б – эталонные электроды Ag/AgCl; 3а, 3 б – Pt-электроды; 4а, 4б – термометры; 5, 6, 7 – подключение потенциостата; 8а, 8б – зажимные пластины

Several electrochemical methods are known to characterize bipolar membranes. We have used current-voltage characteristic [3] because of its simplicity and ease of interpretation. Firstly the samples were swollen in deionized water, and then were soaked in 0.5 M KCl solution in which the membranes were measured. Each membrane was clamped between two electrochemical chambers of conical shape (Fig. 2) and then measured with the use of four electrodes method in electro-dynamic mode by potentiostat «Biologic SP-300». Sample area constituted 0.74 cm^2. The measurements were performed at 25 ± 0.5 °C with the measuring range of 0–60 mA (potentiostat limited capacity for a total of 10 V) and current increase rate of 100 µA/s. The working electrodes were platinum, reference electrode – Ag/AgCl (1 M KCl).

Technological tests with the use of EDBM-Z device

Standardized test characterizes the membrane during the electrodialysis process taking into account standard conditions in the device. The purpose of this test is to simulate the conditions of the process on a large industrial unit and controlling the behavior of individual membranes depending on these conditions.

BM were tested with the use of EDBM-Z device. Active area of one membrane constituted 64 cm^2. Membranes swelled in demineralized water prior to being placed in the device. Block diagram of the device is stated in Figure 3. The cell was drawn tight in order to avoid any infiltrations. Before testing overflows between the individual chambers at half rate of the flow were determined. If overflow were higher than 10 ml/min, the cell was folded over and drawn tight repeatedly. During the test, the desalination of sodium sulfate takes place. In the acid loop Sulfuric acid forms in the acid loop, and the base circuit forms sodium hydroxide.

During testing, voltage, passing current, conductivity and pH of all the four circuits were controlled. The following parameters were determined from the data obtained:

- weight of the salt flow J (g/(m^2 h)) is determined in accordance with the equation (1):

$$J = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} = \frac{\Delta m}{N \cdot w \cdot l \cdot \Delta t}, \qquad (1)$$

where Δm – weight loss of salt in the product; A – effective area of a membrane; N - the number of

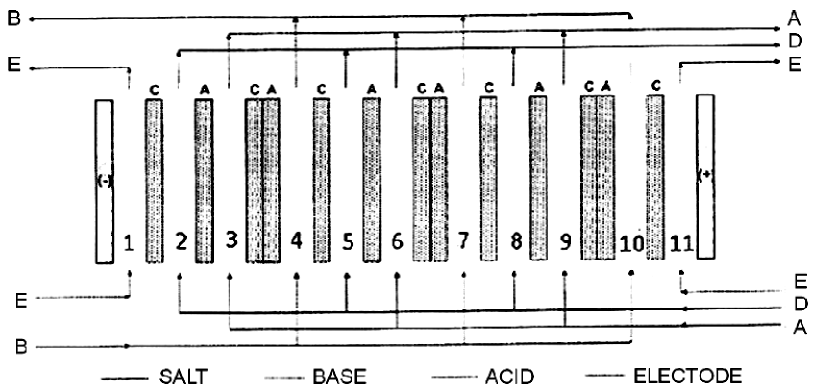


Fig. 3. Connection scheme of three circuit EDBM
Рис. 3.Схема подключения трехконтурного EDBM

Table 1.

Conditions of the standard three-circuit test of EDBM
***Таблица 1.* Условия стандартного трехконтурного теста EDBM**

Parameter	Parameter value
Composition	-CM_AM_BM_CM_AM_BM_CM_AM_BM_CM+
Salt circuit (S)	0.6 l Na_2SO_4 10 g/l
Inlet of acid circuit (A), base (B)	0.3 l of demineralized water
Electrode circuit (E)	0.3 l Na_2SO_4 10 g/l
Stream S, A, B	25 l/h
Stream E	50 l/h
Voltage	3 V/BM (9 V/ cell without electrodes)
Active area of the BM	192 cm^2
Total installed area of membranes	1153.6 cm^2
Completion of the test	90% demineralization of S circuit
Separator thickness	0.8 mm

membrane pairs; w – the effective width of the membrane; l – the effective length of the membrane; Δt – time of 95% desalination;

- time t (min) which resulted in decrease of the product conductivity d of 90%;

- the specific energy consumption E (W·h/kg) at a ratio for1 kg of salt being transferred from the product:

$$E = \frac{U \cdot Q}{\Delta m}, \quad (2)$$

where U – the applied voltage; Q – used electric charge; Δm – amount of salt being transferred from the product;

- current efficiency η (%) was determined according to the equation:

$$\eta = \frac{\nu_K \cdot z_K \cdot F \cdot \Delta n}{N \cdot Q} \cdot 100\%, \quad (3)$$

where νK – stoichiometric ratio of cations; ZK – valence of cations; F – Faraday constant; Δn – amount of substance transferred salt from the product; N – number of bipolar membranes-chambers (chamber: SM_AM_VM); Q – electric charge having being used.

RESULTS AND DISCUSSION

The samples were prepared in accordance with the parameters given above. Sample of the BM1-T fabric was completely laminated, whereby it was confirmed that the selected parameters of pressing are sufficient. Definite complications were brought in with brittleness of the samples without fabric in a dry state. These complications were most pronounced at the determination of dimensional change upon swelling, when dried membrane should be straighten and measured. Dimensions of the membranes are listed in Table 2 and fit in with the expected values. Most of all increases the area of swollen membranes without processing by pressing. The use of reinforcing fabric in the bipolar membrane largely affects the direction of the membrane swelling. While unreinforced membrane swells with increasing its area, reinforced membrane mostly swell in thickness.

The membrane thickness also affects its electrochemical behavior. Current-voltage specifications were changed for each sample membrane (Fig. 4). The diagram shows huge difference between different types of membranes. The slope of the linear part beginning approximately at voltage of about 2 volts characterizes the intensity of water decomposition in the bipolar membrane. In this regard, we can say that water decomposition proceeded most rapidly on the sample pressed membrane P-BM1. This is probably due to the thickness of the membrane, which affects both ions transporting out of the membrane, and water transporting the water at the phase boundary.

Table 2.

Changes after the swelling of membranes

***Таблица 2.* Изменения после набухания мембран**

Designation	Parameter value in dry and swollen state (Δ – percentage increase relative to dry state)			
	Width s, cm	Length d, cm	Thickness tl, мм	Weight m, g
BM1	9.85→11.45 (Δ=16.2%)	9.95→11.55 (Δ=16.1%)	0.342→0.433 (Δ=22.0%)	4.456→7.542 (Δ=69.3%)
BM1-P	9.90→11.5 (Δ=16.2%)	9.85→11.40 (Δ=15.7%)	0.346→0.428 (Δ=19.2%)	4.613→7.330 (Δ=58.9%)
BM1-T	9.95→11.35 (Δ=14.1%)	9.85→11.15 (Δ=13.2%)	0.349→0.464 (Δ=33.1%)	3.839→6.289 (Δ=63.8%)

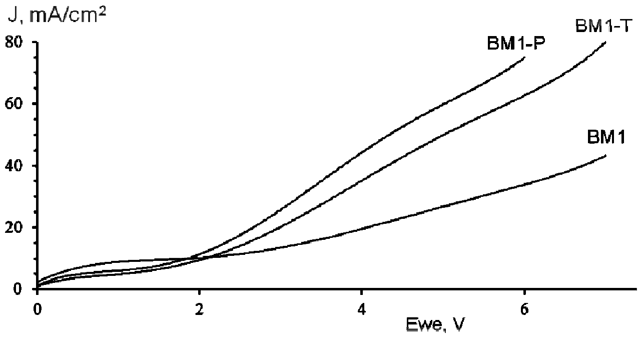


Fig. 4. The current-voltage characteristics

Рис. 4. Вольт-амперная характеристика

Behavior of membranes at voltage in the range from 0.2 to 0.8 V, before starting of intensive water splitting depends on the bipolar membranes flux. We can see that the bipolar membrane with T-VM1 fabric lets pass the least quantity of ions in this voltage range. This phenomenon is consistent with the results of technological tests (Table 3).

All the values of Table 3, were figured out of the changes in salt concentration in salt (product) limits. Bipolar membranes without press treatment are used for desalination approximately two times longer than the other two samples. Lower flow of salt (J) of the product is consistent to it too. As for the current efficiency and energy consumption, they are roughly comparable to the pressed version. The bipolar membrane with embedded textile achieve the same salt flow and time of 90% desalting, but with lower power consumption.

Table 3.
Results of standardized technologies of testing
Таблица 3. **Результаты стандартизированных технологий испытаний**

Sample	$t_{90\%}$, min	η, %	E, W·h/kg	J, g/(h·m^2_{BM})
BM1	121.4	54.3	2160.3	165.7
BM1-T	58.3	70.6	1604.6	335.2
BM1-P	60.4	56.9	1992.0	332.5

Membrane methods distinguish by geometrical shape during operation. With a wide range of mechanical and electrochemical characteristics of modern ion-exchange membranes, the choice of technology of their implementation is multi-plane.

The easiest way is membrane electrolysis. At the initial electrolysis diaphragm is replaced by ion exchange membrane [4]. Electrolysis of water or other redox reactions occur successfully at the electrodes due to selective ion transporting. In membrane electrolysis, each block may consist of only two compartments and the two electrodes. This technique requires significant expenditures for specific electrodes and high demands on their chemical resistance [4, 5]. This method is an effective solution for the base synthesis (when only acid disengage from the salt or only a base with a high degree of purity).

Electrodialysis is a "transition" technology between membrane electrolysis and electrodialysis. [4] In three-section chamber saline solution is injected between the membranes. The cations are transported through the cation exchange membrane to the cathode. Anions are transported through the anion exchange towards the anode. The resulting parent solution is desalted. The final concentration of the products is limited by water transport and chemical resistance of the electrodes. Such shortcomings as leakage of protons and the rate of ion exchange membranes are successfully compensated by the modern membranes.

In the light of foregoing bipolar membranes in electrodialysis are the most attractive technology for solutions partitioning. In this work we propose [4, 6-8] options of installation of bipolar membranes in the cell. The main directions of the membrane arrangement variations depending on the separation task are stated in table 4.

The selectivity of the bipolar membrane is strongly dependent on the concentration of salts, acids and bases. This fact leads to limitations in the performance of the membrane. The main advantage of bipolar membranes is the efficient use of energy. Economically attractive are bipolar membrane technology for the simultaneous concentration of acid and alkali.

Table 4.
Methods for efficient installation of membranes
Таблица 4. **Способы эффективной установки мембран**

Membrane location	Purpose of the process	Source
Three-section cell	Separation relatively concentrated salt solutions to acids and bases	[4]
Two-section cell	Disengagement acidic or alkaline component of the solution [4]	[4]
Configuration with two monopolar membranes	increases the ratio of acid (or alkali) to salt: salt splitting, acid/base restoration [6-8]	[6-8]

Double exchange reactions (metathesis-electrodialysis) can be carried out only with the correct configuration of monopolar membranes. Bipolar membranes alternately placed between the two electrodes. In contrast to the classical metathesis, metathesis-electrodialysis is not an equilibrium process, which allows to allocate (remove) readily soluble contaminants. Its disadvantage is relatively low concentration of the product solution, as far as salts crystallization in the unit can cause damage of the membrane [4]. The concentration of the product is limited by the speed of water transporting, and degree of purification of limited with selectivity of the membrane and the reverse diffusion [9]. Particular influence at operation shows polymeric binder [11-14].

CONCLUSIONS

There were prepared samples of laminated heterogeneous bipolar membranes were prepared. Reinforcing fabric does did not affect the boundary layer and increases increased the permeability of the bipolar membranes. Textiles BM improved mechanical properties in the dry state. Membranes with reinforcing fabric swelled more considerably in thickness than the in square. This is largely affected their transport properties. At voltages, leading to the degradation of water, reinforced diaphragm reached the lower flows than the extruded pressed membrane without fabric. At lower voltages reinforced membrane exhibited very low permeability. The combination of the last two results arising from the current-voltage characteristics, was demonstrated when technological tests. Reinforced membranes were desalted approximately at the same time as the compressed ones without fabric, with the same mass of salt flow of salt, but with a higher current efficiency of the cell.

The work was supported by the "Special membrane for the development and intensification of electro-technology" the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic within the project "Special membrane for the development and intensification of electro-technology", FR-TI4 / 507 and in the framework of the project LO1418 "Progressive development "Membrane innovation center" with the support NPU I program of the Ministry of Education and Sports of the Czech Republic and with the use of infrastructure of "Membrane innovation center".

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Hurwitz H.D., Dibiani R.** Investigation of electrical properties of bipolar membranes at steady state and with transient methods. *Electrochimica Acta*. 2001. V. 47. P.759–773.
2. Fabrics for Membrane Technology. SEFAR. 25.09.2015: http://techlist.sefar.com/cms/newtechlistpdf.nsf/vwWebPDFs/openmesh_EN.pdf/$FILE/openmesh_EN.pdf
3. Hanbook on Bipolar Membrane Technology. Ed. Kemperman A.J.B., Enschede: Twente University Press, 2000.
4. **Jaroszek H., Dydo P.** Ion-exchange membranes in chemical synthesis – a review. *Open Chemistry*. 2015. V. 14. P. 1–19.
5. **Hnát J., Paidar M., Schauer J., Žitka J., Bouzek K.** Polymer anion selective membranes for electrolytic splitting of water. Part I: stability of ion-exchange groups and impact of the polymer binder. *J. Appl. Electrochemistry*. 2011. V. 41. P. 1043–1052.
6. **Pourcelly G.** Electrodialysis with bipolar membranes: principles, optimization, and applications. *Russian J. Electro-chemistry*. 2002. V. 38. P. 919–926.
7. **Balster J., Stamatialis D., Wessling M.** Electro-catalytic membrane reactors and the development of bipolar membrane technology. *Chem. Eng. Process: Process Intensifica-tion*. 2004. V. 43. P. 1115–1127.
8. **Xu T.** Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection—a review. *Resources Conservation and Recycling*. 2002. V. 37. P. 1–22.
9. **Rottiers T., De la Marchea G., Van der Bruggenb B., Pinoya L.** Co-ion fluxes of simple inorganic ions in electrodialysis metathesis and conventional electrodialysis. *J. Membrane Sci.* 2015. V. 492. P. 263–270.
10. **Pisarska B.** Transport of co-ions across ion exchange membranes in electrodialytic metathesis $MgSO_4 + 2KCl \rightarrow K_2SO_4 + MgCl_2$. *Desalination*. 2008. V 230. P. 298–304.
11. **Karimov E.K., Kasyanova L.Z., Movsumzade E.M., Daminev R.R., Karimov O.K.** Salient features of deactivation of an iron oxide catalyst for dehydrogenation of methylbutenes to isoprene in industrial adiabatic reactors. *Petroleum Chemistry*. 2014. V. 54. N 3. P. 213–217.
12. **Каримов Э.Х., Касьянова Л.З., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Мовсумзаде Э.М.** Катализаторы окисления в условиях дегидрирования метилбутенов. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2014. Т. 2. С. 22–24.
13. **Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Каримов О.Х., Исламутдинова А.А.** Каталитические превращения метилбутенов на непромотированных оксидах железа. *Нефтегазовое дело*. 2012. Т. 10. С. 141–147.
14. **Karimov E.K., Kas'yanova L.Z., Movsumzade E.M., Karimov O.K.** Specific features of operation of nickel as a component of a catalyst for production of monomers. *Russian J. Appl. Chem*. 2015. V. 88. N 2. P. 289–294.

R E F E R E N C E S

1. **Hurwitz H.D., Dibiani R.** Investigation of electrical properties of bipolar membranes at steady state and with transient methods. *Electrochimica Acta*. 2001. V. 47. P.759–773.
2. Fabrics for Membrane Technology. SEFAR. 25.09.2015: http://techlist.sefar.com/cms/newtechlistpdf.nsf/vwWebPDFs/openmesh_EN.pdf/$FILE/openmesh_EN.pdf
3. Handbook on Bipolar Membrane Technology. Ed. Kemperman A.J.B., Enschede: Twente University Press, 2000.
4. **Jaroszek H., Dydo P.** Ion-exchange membranes in chemical synthesis – a review. *Open Chemistry*. 2015. V. 14. P. 1–19.
5. **Hnát J., Paidar M., Schauer J., Žitka J., Bouzek K.** Polymer anion selective membranes for electrolytic splitting of water. Part I: stability of ion-exchange groups and impact of the polymer binder. *J. Appl. Electrochemistry*. 2011. V. 41. P. 1043–1052.
6. **Pourcelly G.** Electrodialysis with bipolar membranes: principles, optimization, and applications. *Russian J. Electro-chemistry*. 2002. V. 38. P. 919–926.
7. **Balster J., Stamatialis D., Wessling M.** Electro-catalytic membrane reactors and the development of bipolar membrane technology. *Chem. Eng. Process: Process Intensifica-tion*. 2004. V. 43. P. 1115–1127.
8. **Xu T.** Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection—a review. *Resources Conservation and Recycling*. 2002. V. 37. P. 1–22.
9. **Rottiers T., De la Marchea G., Van der Bruggenb B., Pinoya L.** Co-ion fluxes of simple inorganic ions in electrodialysis metathesis and conventional electrodialysis. *J. Membrane Sci.* 2015. V. 492. P. 263–270.
10. **Pisarska B.** Transport of co-ions across ion exchange membranes in electrodialytic metathesis $MgSO_4 + 2KCl \rightarrow K_2SO_4 + MgCl_2$. *Desalination*. 2008. V 230. P.298–304.
11. **Karimov E.K., Kasyanova L.Z., Movsumzade E.M., Daminev R.R., Karimov O.K.** Salient features of deactivation of an iron oxide catalyst for dehydrogenation of methylbutenes to isoprene in industrial adiabatic reactors. *Petroleum Chemistry*. 2014. V. 54. N 3. P. 213–217.
12. **Karimov E.K., Kasyanova L.Z., Daminev R.R., Karimov O.K., Movsumzade E.M.** Oxidation catalysts at conditions of methylbutenes dehydrogenation. *Neftepererabotka i neftekhimya*. 2014. V. 2. P. 22–24 (in Russian).
13. **Kasyanova L.Z., Karimov E.K., Karimov O.K., Islamutdinova A.A.** The catalytic conversion of methyl butenes on unpromoted iron oxides. *Neftegazovoe delo*. 2012. V. 10. P. 141–147 (in Russian).
14. **Karimov E.K., Kas'yanova L.Z., Movsumzade E.M., Karimov O.K.** Specific features of operation of nickel as a component of a catalyst for production of monomers. *Russian J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 2. P. 289–294.

Поступила в редакцию 30.03.2016
Принята к опубликованию 15.06.2016

Received 30.03.2016
Accepted 15.06.2016

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5373

Для цитирования:
Мизонов В.Е., Балагуров И.А., Berthiaux H., Gatumel C. Влияние многослойной загрузки разнородных зернистых материалов в смеситель периодического действия на кинетику и производительность смешивания. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 54–60.

For citation:
Mizonov V.E., Balagurov I.A., Berthiaux H., Gatumel C. Influence of multilayer loading of dissimilar particulate solids into a batch mixer on mixing kinetics and capacity. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2016. V. 59. N 10. P. 54–60.

УДК 621.927

В.Е. Мизонов, И.А. Балагуров, H. Berthiaux, C. Gatumel

Вадим Евгеньевич Мизонов (✉), Иван Александрович Балагуров

Кафедра прикладной математики, Ивановский государственный энергетический университет, Рабфаковская 34, 153003 Иваново, Россия
E-mail: mizonov46@mail.ru (✉)

Henri Berthiaux (✉), Cendrine Gatume

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Albi, 81013, France
E-mail: berthiau@enstimac.fr (✉)

ВЛИЯНИЕ МНОГОСЛОЙНОЙ ЗАГРУЗКИ РАЗНОРОДНЫХ ЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В СМЕСИТЕЛЬ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ НА КИНЕТИКУ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ СМЕШИВАНИЯ

Целью настоящей работы является демонстрация нескольких оптимизационных задач периодического смешивания склонных к сегрегации сыпучих материалов, которые могут быть поставлены и решены на основе моделей, основанных на теории цепей Маркова. Для того, чтобы повысить адекватность моделирования и исключить некоторые физические противоречия, которые возникают при использовании линейных моделей, предложена нелинейная Марковская модель перемешивания сегрегирующих компонентов. Исследовано влияние начального распределения компонентов после их загрузки в смеситель на оптимальное время перемешивания и качество смеси. Показано, что однократная загрузка компонентов как два вертикальных слоя значительно хуже, чем их многослойная как несколько сэндвичей. Принимая во внимание то, что полное время обработки смеси включает время собственно перемешивания и время загрузки, которое пропорционально числу сэндвичей, было определено оптимальное число сэндвичей. Приведены экспериментальные свидетельства того, что многослойная загрузка может быть реализована в практике смешивания.

Ключевые слова: сыпучий материал, смешивание, сегрегация, многослойная загрузка, цепь Маркова, оптимизация, качество смеси, время смешивания

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

UDC: 621.927

V.E. Mizonov, I.A. Balagurov, H. Berthiaux, C. Gatumel

Vadim E. Mizonov (✉), Ivan A. Balagurov

Department of Applied Mathematics, Ivanovo State Power Engineering University, Rabfakovskaya 34, Ivanovo, 153003, Russia
E-mail: mizonov46@mail.ru (✉)

Henri Berthiaux (✉), Cendrine Gatume

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Albi, 81013, France
E-mail: berthiau@enstimac.fr (✉)

INFLUENCE OF MULTILAYER LOADING OF DISSIMILAR PARTICULATE SOLIDS INTO A BATCH MIXER ON MIXING KINETICS AND CAPACITY

The objective of the study is to show several optimization problems in batch mixing of segregating particulate solids that can be set up and solved using the Markov chain models. A non-linear Markov chain model for mixing of segregating components is proposed to improve the model adequacy and to exclude some physical contradictions that arise in linear models. The influence of initial components distribution after their loading into a mixer on the optimum mixing time and mixture quality is examined. It is shown that the one-time loading of the components as two vertical layers is much worse than the multilayer loading of them as several sandwiches. The optimum number of layers, or sandwiches, is found taking into account that the total time of mixture treatment includes the time of mixing itself and the loading time that is proportional to the number of sandwiches. Some experimental evidences that the multilayer loading can be realized in the practice of mixing are also presented.

Key words: particulate solids, mixing, segregation, multilayer loading, Markov chain, optimization, mixing quality, mixing time

INTRODUCTION

Mixing of powders and granular materials is of central importance for the quality and performance of a wide range of products. It is emphasized in [1, 2] that the design and operation of the mixing process are very difficult, being largely based on judgments rather than science. The next stage of development is to build on the emerging knowledge and methods so that the basics for such design can be laid down. Then this design can become predictable with operation giving effective control of performance. One of the key problems in mixing of dissimilar granular materials is their segregation into each other. The segregation occurs due to differences in physical properties of the components, such as particle size, density, shape, etc. Action of gravity that is always present in mixing is different on different sorts of particles and also leads to their segregation. At no segregation the achievement of homogeneous mixture is the problem of mixing time alone. Very often it is virtually impossible to achieve the state of homogeneous mixture if segregation occurs. First, the homogeneity of a mixture increases, then passes its maximum and decreases again. There are a lot of studies, mostly experimental, on influence of the segregation effect on mixture quality (for instance, the papers [3-5] and others). However, the effect of segregation on mixing kinetics is studied much less.

Modeling the process mathematically helps to understand it better and to search for the ways how it can be improved. However, it is important to choose an appropriate mathematical tool that allows to set up the optimization problems clear and to get optimal solutions that are not too far from possible practical realization.

According to the authors' viewpoint such tool is the theory of Markov chains, which is rather native to the process of mixing because both are related to the evolution of the state of a stochastic system. The basic idea of the Markov chain approach consists in separating the operating volume of the mixer into small but finite zones (cells) and then observing the evolution of the key component concentration in the zones at discrete moments of time after a small but finite time step between them. Application of the approach to describe the state of mixture after passing a static mixer was published in [6]. However, in this work, the approach missed the evolution of process parameters and did not present the physical features of the mixing zone. In further works by the authors [7, 8], the model, in which transitions only to the neighboring cells were allowed, was developed.

The general strategy of application of the theory of Markov chains to model different processes in powder technology was described in our previous papers [9-11]. However, these and all other works use the theory namely to *describe* the process and practically never use the theory to *optimize* it.

Presented below, the results of the theory application to modeling the kinetic of the binary mixture formation are mainly based on the approach described in [12] where it was used to model and optimize the mixing of two dissimilar components of particulate solids. It was mentioned in this work that the structured loading of dissimilar components into a batch mixer can give a considerable gain in comparison to the common loading of them as two separated layers: one component to the bottom of a mixer, and another (segregating downward) one to its top. The detailed study of the approach to improve mixing quality and capacity is the objective of the paper.

THEORY

Suppose that a batch mixing zone is presented as a one-dimensional array of m perfectly mixed cells. The key segregating component distribution over the cells can be described by the column state vector $\mathbf{S} = \{S_j\}$ of the size m×1. As far as the objective of the study is a binary mixture of particulate solids, the downward segregation of a key component always goes together with the upward segregation of a basic component in accordance with the continuity equation. In each cell, the relative content of the basic component is equal to one minus the relative content of the key component. Thus, in order to estimate the mixture quality, it is enough to know how the key component is distributed over the operating volume of a mixer. Namely this distribution and its characteristics will be the objective function of optimization.

Also suppose that we observe the state of the process at discrete moments of time $t_k = (k - 1)\Delta t$ where Δt is the transition duration, and k is the transition number that can be interpreted as the discrete analogue of time. In this case, the evolution of the key component state (i.e., mixing kinetics) can be described by the recurrent matrix equation:

$$\mathbf{S}^{k+1} = \mathbf{P}\mathbf{S}^{k}, \qquad (1)$$

where **P** is the matrix of transition probabilities that distributes S_j over the cells at each time step, or transition. The j-th column of it belongs to the j-th cell and contains the transition probabilities to go to the neighboring cells and to stay within this cell. These probabilities have the symmetrical part d that is related to the pure quasi-diffusion, which always leads to flattening of the component distribution, and the non-symmetrical part v that is related to segregation, which leads to non-homogeneity. The values of d and v can be calculated as: $d = D\Delta t/\Delta x^2$, $v = V\Delta t/\Delta x$ where D is the dispersion coefficient, V is the rate of segregation, Δx is the cell height. Thus, the matrix **P** is a tri-diagonal matrix. In the linear models, the matrix is kept constant from one transition to another. However, it is a very rough assumption to keep the value of v constsnt. It can lead not only to quantitative errors but also to qualitative contradictions. Indeed, a segregating component cannot segregate inside itself, and, if the (j+1)-th cell is filled with it fully (contains S_{max} of it), the value of v should be equal to zero. On the contrary, if the (j+1)-th cell does not contain it at all, the value of v should be maximal. It is natural to introduce the assumption that the dependence between v and $S_{j+1}{}^k$ is linear:

$$v_j^k = v_0\left(1 - \frac{S_{j+1}^k}{S_{max}}\right), \qquad (2)$$

where v_0 is the rate of segregation into the pure basic component and S_{max} can be supposed to be equal to 1.

Thus, the model becomes non-linear because the matrix **P** depends on the current state vector $\mathbf{S}^{\mathbf{k}}$ and varies at each time transition. Under this assumption the entries of the matrix P can be calculated as:

$$P_{j,j+1}^k = v_0(1 - S_{j+1}^k) + d, \; j=1,\ldots,m-1 \qquad (3)$$

$$P_{j+1,j}^k = d, \; j=1,\ldots,m-1 \qquad (4)$$

$$P_{j,j}^k = 1 - \sum_{i=1,i\neq j}^{m} P_{i,j}^k, \; i=1,\ldots,m. \qquad (5)$$

The technological objective of mixing of solids is to obtain the mixture, in which a key component is distributed over the mixture volume as homogeneously as possible, or meets technological requirements on the mixture non-homogeneity. If the non-homogeneity is characterized by the standard deviation of a key component distribution σ, this condition can be formulated as $\sigma \to \sigma_{min}$, or $\sigma \le \sigma_c$. If the parameters of the mixture agitation in a mixer are given (i.e., the values of d and v_0 are defined), the only way to optimize the process is to find the optimal mixing time, at which $\sigma = \sigma_{min}$. Under these conditions, there is no ways to influence on the matrix **P** but it is possible to influence on the initial state vector $\mathbf{S^0}$ that is being formed during the loading of components into a mixer.

The common way to begin the mixing process is to place a segregating key component to the top of a mixing zone above a basic component and to run the mixer, i.e., to introduce agitation of the mixture by mechanical action (vibration, blades, etc.). However, such one-time loading does not allow reaching the homogeneous mixture, and the minimum standard deviation very often is higher than it is necessary due to technological requirements. Formally, there exists the theoretical way to reach the homogeneous mixture of segregating components. It is necessary to take from the components particle by particle and to put them into the mixing volume in the proper order. However, the capacity of such mixing process is close to zero. A compromise settlement is to load the components into the mixing volume layer by layer like sandwiches, in which the number layers of the components keep the same proportion as in the total mixture. In this case, the process of loading becomes a sort of pre-mixing, and only short time post-mixing is required after that in order to reach the necessary homogeneity.

In order to estimate the efficiency of multi-layer loading the numerical experiments were carried out with the model described above. The results of them are shown in Fig.1. The number of cells was taken equal to 48, i.e., one cell was the scale of the probe to measure the content of the key component, which total content in the mixture was 1:5. The calculations were done for $v_0 = 0.2$ and $d = 0.3$. The initial distributions of the key component are shown at the top of the graph, the mixing kinetics – in the middle, and the distributions of the key component after mixing during the optimal mixing time are shown at the bottom of it.

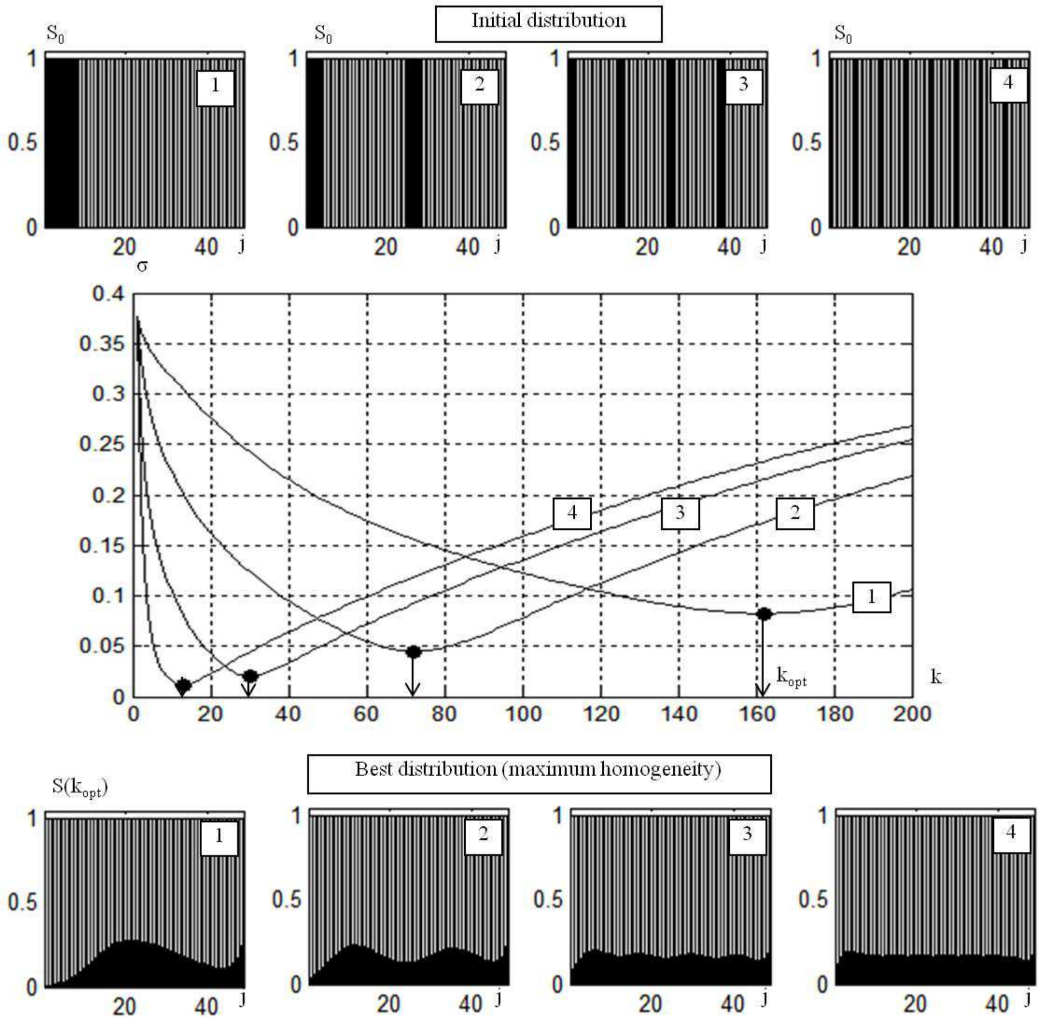


Fig.1. Influence of initial distribution on mixing kinetics and component distribution at maximum homogeneity of the mixture
Рис. 1. Влияние начального рапределения на кинетику смешения и распределение компонентов при максимальной однородности смеси

The case 1 is related to the one time loading. The best mixing quality is being reached after 162 time transitions when σ_{min} = 0.0824. The cases 2, 3 and 4 are related to the multilayer loading as 2, 4 and 8 sandwiches respectively. It can be seen that the growth of the sandwiches number leads to the considerable decrease of σ_{min} (the increase of the mixture quality) and optimum mixing time k_{opt} (the increase of mixing capacity). If we compare the key component distribution at the optimum mixing time for the one time loading (Case 1) and the same for the loading as 8 sandwiches (Case 4) we can see a big difference. At one time loading the best mixture that can be obtained remains rather non-homogeneous, while it is close to the perfect one at loading as 8 sandwiches. It is also important that this mixture can be reached more than 10 times faster. Thus, the more layers we have in the mixer load, the better. Despite of the fact that this conclusion is more or less obvious, it gets the quantitative estimation on the basis of the proposed model of mixing.

However, the process of multilayer loading take more and more time with the growing number of layers, or sandwiches that obviously influences on the total capacity of mixing. Let us suppose that the loading time (measured in the number of time transition of duration Δt) is directly proportional to the number of sandwiches J. In this case, the duration of the mixing cycle “loading plus mixing” K can be calculated as:

$$K=k_{mix}+\beta J, \quad (6)$$

where k_{mix} is the mixing time proper, β is the proportional coefficient.

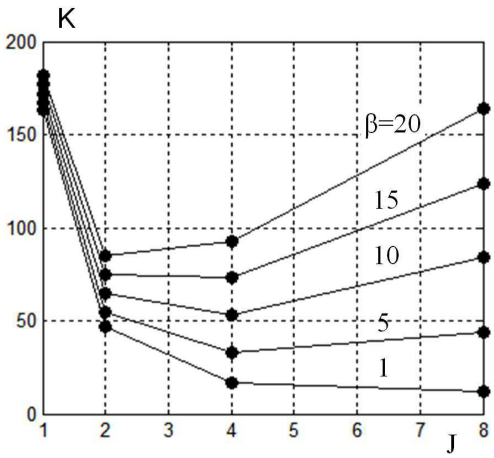


Fig. 2. Influence of the number of sandwiches on the total mixing time at different value of β

Рис. 2. Влияние количества сандвичей на общее время смешения при различном значении β

In order to compare the different cases of loading shown in Fig. 1, let us also suppose that the mixing homogeneity σ_{min} = 0.0824, which can be reached at one-time loading, meets the technological requirement, and the only objective of multilayer loading is to increase the mixing capacity. The required mixing times for different multilayer loading can be easily found for each case from the kinetic curves in Fig. 1.

Fig. 2 illustrates how the total mixing time K varies with the number of sandwiched at different value of β.

It can be seen from the graphs that at very fast loading (β=1) the best case is to have 8 sandwiches while at slow loading (β = 20) 2 sandwiches are preferable. The optimum number of sandwiches exists depending on β.

EXPERIMENTAL

The objective of this section is not to present the results of detailed experimental study of a mixer with multilayer loading but just to demonstrate an example that the multilayer loading can be realized in practice. One of possible technical solutions of multilayer loading is presented schematically in Fig. 3.

A movable cylindrical basket separated by vertical partitions into two sections proportionally to the volume of components to be mixed is inserted into the cylindrical mixing chamber of a vibration mixer. The basket has a perforated bottom but also can be without the bottom at all. The basket has the possibility to rotate around the vertical axis and to move up in the vertical direction. Actually, the partitions play the key role, and they can be adjusted to the vertical shaft even without the basket. The components are loaded into the sections formed by the partitions up to the identical level. After that the basket is brought in motion. It rotates and, at the same time, moves up leaving the components layer by layer on the bottom of the mixing chamber. After all the material lefts the basket, we get as many sandwiches as many turns the basket does during its motion to the upper point. Then the basket should be moved out, and the formed multilayer mixture should get a short time vibration agitation to finish mixing.

In order to check such loading process in practice, the experimental set-up was made. Its photograph is shown in Fig. 4a. The mixing chamber was imitated by the transparent glass, and the partitions were installed at the vertical shaft without basket. The shaft was driven by two independent electrical motors with regulated frequency of rotation placed on the frame. The fine ground salt and buckwheat in equal proportion were used as the test materials.

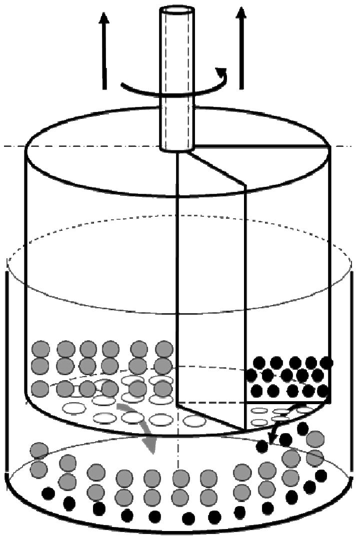
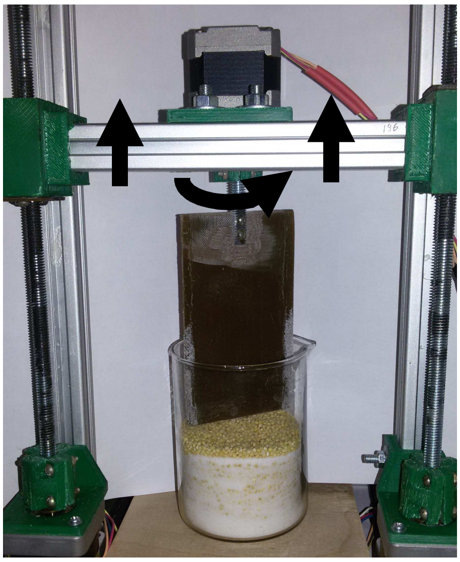


Fig.3. Schematic presentation of loading device for multilayer loading

Рис. 3. Схема загрузочного устройства при многослойной загрузке



a

b

Fig. 4. The experimental set-up (a) and fragment of components distribution (b) at multilayer loading

Рис. 4. Экспериментальная установка (a) и фрагмент распределения компонентов при многослойной загрузке (b)

Fig. 4b gives an example of the layers formation. It can be seen that the proposed device for multilayer loading runs the process rather well. After placing the mixing glass on a vibration table and applying a short time vibration action the mixture becomes very close to the homogeneous one (like for the case 3 or 4 in Fig. 1).

6. CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

It is shown that transition from one-time loading of dissimilar particulate solids in a batch vibration mixer to multilayer loading of them is a considerable reserve of improving the mixing quality and productivity. It is also shown that if the loading time and mixing time are taken into account together, the optimum number of layers exists that provide the maximum productivity under mixing quality being equal. The technical possibility to realize the multilayer loading is demonstrated experimentally that opens the ways to improve the design of vibration mixers. According to our viewpoint, the further development of the approach lies in transition to ternary and more components mixtures in modeling and to complete experimental validation of such process at a pilot scale mixer.

ACKNOWLEDGEMENT

This work is supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 15-08-01684).

REFERENCES

1. **Bridgwater J.** Mixing of particles and powders: Where next? *Particuology*. 2010. V. 8. P. 563–567. DOI:10.1016/j.partic.2010.07.001.
2. **Bridgwater J.**Mixing of powders and granular materials by mechanical means – A perspective. *Particuology.* 2012. V. 10. P. 397–427. DOI:10.1016/j.partic.2012.06.002.
3. **Jha A.K., Gill J.S., Puri V.M.** Percolation segregation in binary size mixtures of spherical and angular-shaped particles of different densities. *Particulate Science and Technology*. 2008. V. 26. P. 482–493. DOI:10.1080/02726350802367902.
4. **Tang P., Puri V.M.** Segregation quantification of two-component particulate mixtures: effect of particle size, density, shape, and surface texture. *Particulate Science and Technology*. 2007. V. 25. P. 571–588. DOI:10.1080/02726350701783977.
5. **Puri V.M., Jha A.K.** Percolation segregation of multi-size and multi-component particulate materials. *Powder Technology*. 2010. V. 197. P. 274–282. DOI:10.1016/j.powtec.2009.10.004.
6. **Wang R.H., Fan L.T.** Axial mixing of grains in a motionless Sulzer (Koch) mixer. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1976. V. 15. P. 381–388. DOI:10.1021/i260059a005.

7. **Wang R.H., Fan L.T.** Stochastic modeling of segregation in a motionless mixer. *Chem. Eng. Sci.* 1977. V. 32. P. 695–701. DOI:10.1016/0009-2509(77)80116-4.
8. **Fan L.T., Lai R.S.** Numerical and experimental simulation studies on the mixing of particulate solids and the synthesis of a mixing system. *Computers and Chemical Engineering*. 1978. V. 2. P. 19-32. DOI:10.1016/0098-1354(78)80003-9.
9. **Berthiaux H., Mizonov V.** Applications of Markov Chains in Particulate Process Engineering: A Review. *Canad. J. Chem. Eng.* 2004. V. 85. P. 1143–1168. DOI:10.1002/cjce.5450820602.
10. **Berthiaux H., Mizonov V., Zhukov V.** Application of the theory of Markov chains to model different processes in particle technology. *Powder Technology.* 2005. V. 157. P. 128−137. DOI:10.1016/j.powtec.2005.05.019.
11. **Berthiaux H., Marikh K., Mizonov V., Ponomarev D., Barantzeva E.** Modelling Continuous Powder Mixing by Means of the Theory of Markov Chains. *Particulate Science and Technology*. 2004. V. 22. P. 379–389. DOI:10.1080/02726350490516037.
12. **Mizonov V., Berthiaux H., Gatumel C.** Theoretical search for solutions to minimize negative influence of segregation in mixing of particulate solids. *Particuology.* 2016. V. 25. P. 36–41. DOI:10.1016/j.partic.2015.05.002.

Поступила в редакцию 12.04.2016
Принята к опубликованию 18.05.2016

Received 12.04.2016
Accepted 18.05.2016

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5368

Для цитирования:
Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 61–71.
For citation:
Kablov E.N., Semenova L.V., Petrova G.N., Larionov S.A., Perfilova D.N. Polymer composite materials on thermoplastic matrix. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 10. P. 61–71.

УДК 678.8

Е.Н. Каблов, Л.В. Семенова, Г.Н. Петрова, С.А. Ларионов, Д.Н. Перфилова

Евгений Николаевич Каблов, Людмила Викторовна Семенова

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ РФ, ул. Радио, 17, Москва, Российская Федерация, 105005
E-mail: admin@viam.ru

Галина Николаевна Петрова (✉), Сергей Александрович Ларионов, Динара Нуримановна Перфилова

Лаборатория «Полимерные материалы со специальными свойствами», Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ РФ, ул. Радио, 17, Москва, Российская Федерация, 105005
E-mail: petrovagn@viam.ru (✉)

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЕ

В статье приведены свойства разработанных на отечественном сырье полимерных композиционных материалов на термопластичной матрице – литьевого материала марки ВТП-7 на основе полиарилсульфона и листового материала марки ВКУ-44 на основе полиарилсульфона и углеродной однонаправленной ленты ЭЛУР 0,08ПА. Рассмотрены способы модификации матричных термопластичных полимеров с целью придания функциональных свойств и механизмы их действия. Показано, что разработанные материалы не имеют аналогов в отечественной промышленности. По уровню физико-механических характеристик, пожароопасных свойств и термостойкости разработанные ПКМ полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к современным термопластичным ПКМ, и не уступают зарубежным аналогам.

Ключевые слова: термопласт, наполнитель, модификация, композит, термостойкость, реология, микроструктура, молекулярная масса, литье под давлением, прессование

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

UDC 678.8

E.N. Kablov, L.V. Semenova, G.N. Petrova, S.A. Larionov, D.N. Perfilova

Evgeny N. Kablov, Ludmila V. Semenova

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Radio str., 17, Moscow, 105005, Russia
E-mail: admin@viam.ru

Galina N. Petrova (✉), Sergey A. Larionov, Dinara N. Perfilova

Laboratory of Polymer Materials with Special Properties, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Radio str., 17, Moscow, 105005, Russia
E-mail: petrovagn@viam.ru (✉)

POLYMER COMPOSITE MATERIALS ON THERMOPLASTIC MATRIX

The article presents the properties of thermoplastic polymer composite materials developed from Russian components. VTP-7 is a material developed for injection molding. VKU-44 is a carbon plastic based on polyarylsulfone. Methods of modification of thermoplastic polymers to give them functional properties are represented. It is shown that the developed materials have not analogues in the domestic industry. The level of physical and mechanical properties, fire properties and thermal stability of the developed materials fully comply with the requirements of the modern polymer composite materials. These materials are not inferior to foreign analogues.

This work was completed within the integrated research areas 13.2. "Structural polymeric composite materials" and 15.3. "Materials and coatings for protection against electromagnetic emission, shock, vibration, acoustic and electrical effects" («Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030»).

Key words: thermoplastic, filler, modification, composite material, thermal stability, rheology, microstructure, molecular weight, injection molding, pressing

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных и важных задач, входящих в приоритетные «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г», является разработка конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ) со специальными свойствами на основе термореактивных или термопластичных матриц (в том числе наномодифицированных), углеродных, стеклянных или органических наполнителей, а также технологий изготовления полуфабрикатов и изделий из них [1, 2].

ПКМ конструкционного и функционального назначения являются одними из самых многочисленных и разнообразных видов материалов. Их применение в различных областях техники обеспечивает значительный экономический эффект по сравнению с традиционными, изготовленными из металла, узлами и деталями. При изготовлении деталей из ПКМ упрощается технология их изготовления и сборки, снижается масса, сокращается стоимость и расходы на эксплуатацию готовых изделий, особенно летательных аппаратов, на которых они установлены [3-9].

Более 40 лет в качестве полимерной матрицы использовались термореактивные материалы. Однако многокомпонентность термореактивных связующих, их ограниченная жизнеспособность, длительность процесса отверждения, многооперационность процесса переработки, недостаточная воспроизводимость свойств материалов, сложности утилизации брака и отходов переработки и создание безопасных для окружающей среды условий стимулировали поиски использования в качестве альтернативы связующих в виде термопластичных матриц [3, 5, 6, 10-13].

Применение термопластичных матриц в составе композиционных термопластичных материалов (КТМ) обеспечивает ряд преимуществ:

– присутствие связующего с заданной молекулярной массой и завершенной химической структурой;

– неограниченный срок хранения полуфабриката (препрега, листа);

– отсутствие длительного процесса отверждения;

– способность к релаксации напряжений;

– возможность вторичной переработки;

– отсутствие растворителей;

– взрывобезопасность и нетоксичность процессов изготовления и переработки [3, 7, 8].

По уровню прочностных и упругих характеристик термопласты не уступают отвержденным полимерам, а по химической стойкости, тепло- и электроизоляционным характеристикам, герметичности в ряде случаев превосходят последние.

Применение термопластичной матрицы не требует длительного нагрева заготовок в процессе формования деталей из КТМ, что снижает трудоемкость, особенно для крупномасштабного производства. Это упрощает получение деталей сложной конфигурации, повышает производительность.

Матрицей для КТМ могут служить практически все промышленно выпускаемые термопласты [5-9]. В последнее 15-летие тенденцией в развитии КТМ является использование термостойких конструкционных термопластов, характеризующихся высокими упругопрочностными свойствами: полиарилсульфонов, полиэфирсульфонов, полиэфиримидов, полиэфиркетонов, полиимидов, полифениленсульфидов, выпуск которых освоен за рубежом.

В качестве наполнителей конструкционных ПКМ могут быть использованы непрерывные стеклянные, углеродные, органические синтетические, борные, керамические и другие волокна.

В России разработкой и выпуском полимерных композиционных материалов на термопластичной матрице занимаются только во ФГУП «ВИАМ», однако их марочный ассортимент и области применения ограничены [5, 9, 14].

В настоящее время активно ведутся работы по созданию полимерных композиционных материалов с требуемым уровнем свойств путем их модификации: химической – введением определенных групп при синтезе или физической – введением антипиренов, наполнителей, специальных добавок и др. [1, 2, 5, 13-20].

В данной статье представлены результаты исследований по разработке 2-х марок размеростабильных термопластичных ПКМ с повышенной термостойкостью и технологий их переработки в детали и элементы системы кондиционирования воздуха: литьевого – марки ВТП-7 и листового – марки ВКУ-44.

Система кондиционирования воздуха (СКВ) является одной из бортовых систем жизнеобеспечения в современных самолетах. Она предназначена для обогрева (охлаждения) и вентиляции кабины экипажа и пассажирского салона, а также для поддержания в гермокабине (надуваемый объем фюзеляжа самолета, в котором поддерживается избыточное, т.е. повышенное по отношению к внешней атмосфере, и регулируемое по определенной программе давление воздуха) заданного давления и состава воздуха.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При разработке литьевого композиционного термопластичного материала в качестве матричного полимера был использован порошковый полиарилсульфон марки ПСФФ-30 с числом вязкости 37-45 мл/г и температурой стеклования 210 °С, так как он обладает наиболее оптимальным соотношением теплостойкости и вязкости, что имеет большое значение при переработке методом литья под давлением. Выбор порошковой формы обусловлен возможностью получения более равномерного распределения наполнителей в композиции [6, 11, 21].

Отличительной особенностью указанной марки является наличие в ее рецептуре модификатора – фенолфталеина с кардовыми фрагментами (объемными боковыми циклическими группами в повторяющемся звене макромолекулы полисульфона), позволяющего повысить температуру стеклования материала до 10% и прочность при растяжении до 35%.

Для снятия статического электричества, которое возникает в процессе эксплуатации изделий из полимерных материалов на их поверхности из-за низкой электропроводности и может быть источником пожаров, полиарилсульфон, являющийся диэлектриком, модифицировали с целью изменения его электропроводности.

В связи с тем, что одним из методов преобразования изолирующего полимера в проводящий является его наполнение проводящими частицами, такими как технический углерод, углеродное волокно, металлическое волокно (из нержавеющей стали), а также углеродные нанотрубки, то, опираясь на исследования, проводимые за рубежом, в качестве наполнителей были использованы коаксиальные многослойные углеродные нанотрубки марки «Таунит-М» и технический углерод марки П 803 [15, 16, 20, 22-29]. Углеродные нанотрубки имели наружный диаметр 8-15 нм и длину более 2 мкм, число нанослоев одной трубки составляло 6–10, удельная геометрическая поверхность – 300–320 м^2/г.

Введение наполнителей осуществляли способом физической модификации, которая позволяет получить полимеры матричной структуры, основные свойства которых определяет матрица (полиарилсульфон). Модификацию осуществляли путем совмещения компонентов в расплаве на лабораторном двухшнековом экструдере с приставкой RHEOSKAM (ф. «SKAMEX», Франция) при температуре 290–325 °С.

Переработка модифицированных термопластичных композиций осуществлялась способом литья под давлением на термопластавтомате со шнековой пластикацией марки «ARBURG 320C 500-170» (фирмы «ARBURG ALLROUNDER», Германия) при температурах 300–350 °С.

Параметры литья под давлением (давление и скорость впрыска) для каждой композиции определяли на основании кривых течения композиций с различным содержанием наполнителей, полученным на капиллярном вискозиметре CEAST Rheo 2000 Single с диаметром 1 мм и длиной 20 мм (ISO 11443) (рис. 1).

Исследования микроструктуры литьевого полиарилсульфона ПСФФ-30 и композиций на его основе осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-35CF (фирма "JEOL") в режиме вторичных электронов по методике ММ 1.595-12-243–2007.

Исследования проводили на образцах, изготовленных после охлаждения в жидком азоте в виде сколов (направление сколов – перпендикулярно направлению литья), поверхность которых травили в кислородной плазме и металлизировали в вакууме путем нанесения тонкого (~10 нм) слоя золота.

Характер разрушения образцов изучался в зоне шейки в связи с тем, что они разрушались при испытаниях на растяжение с образованием шейки.

При разработке состава листового термопластичного ПКМ в качестве наполнителя использовали отечественную углеродную однонаправленную ленту ЭЛУР 0,08ПА, структура которой позволяет обеспечить максимальное проникновение вязкого термопластичного связующего в межволоконные пространства наполнителя.

В качестве термопластичного связующего была использована пленка полиарилсульфона марки ПСФ-Т2 с температурой стеклования $T_{ст.}$ = =210–215 °С.

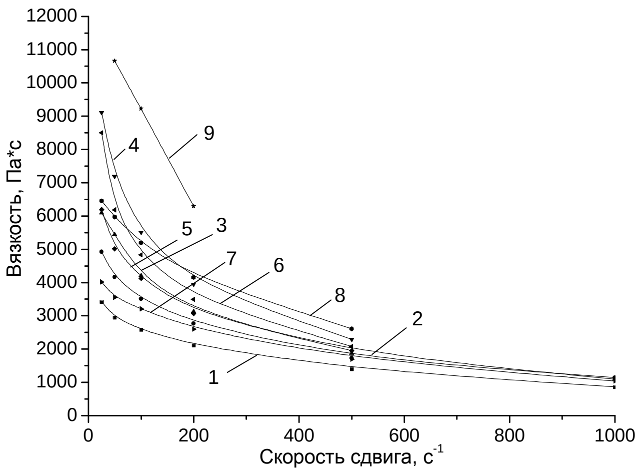


Рис. 1. Влияние скорости сдвига композиций на основе полиарилсульфона ПСФФ -30 на их вязкость (Т=315 °С) (ISO 11443) 1 – исх.; 2 – 3% УНТ; 3 – 5% УНТ; 4 – 7% УНТ; 5 – 3% УНТ+7% сажа; 6 – 5% УНТ+ 5% сажа; 7 – 10% сажа; 8 – 20% сажа; 9 – 30% сажа

Fig. 1. Impact shear rate of compositions based on polyarylsulphone PSFF-30 on their viscosity at (T = 315 ° C) (ISO 11443) 1 – initial.; 2 – 3% of the nanotube; 3 – 5% of CNTs; 4 – 7% of CNT; 5 – 3% CNT + 7% black; 6 – 5% CNT + 5% black; 7 – 10% soot; 8 – 20% soot; 9 – 30% carbon black

Реологические свойства термопластичных связующих оценивали по показателю текучести расплава (ПТР) на приборе ИИРТ и по изменению вязкости расплава, определенных на капиллярном вискозиметре CEAST Rheo 2000 Single.

Совмещение пленочного связующего с волоконным наполнителем осуществляли на гидравлических прессах с обогреваемыми и принудительно охлаждаемыми плитами. Температура прессования – (310±10) °С, удельное давление – от 1,0 до 2,0 МПа.

Оценку физико-механических и технологических свойств материалов осуществляли по стандартным методикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанный в результате проведенных исследований литьевой композиционный термопластичный материал марки ВТП-7 содержит в своем составе 93-97% полиарилсульфона ПСФФ-30 и 3–7% многослойных углеродных нанотрубок «Таунит-М».

Вид и количество наполнителя были выбраны на основании результатов испытаний физико-механических (плотность, прочность и модуль упругости при растяжении), технологических (усадка), функциональных (удельное объемное электрическое сопротивление, горючесть) свойств и микроструктурных исследований модифицированных термопластичных композиций полиарилсульфона ПСФФ-30, содержащих 3, 5, 7 масс. % углеродных нанотрубок; 10, 20, 30 масс. % технического углерода и комбинации углеродные нанотрубки – сажа 3–7 масс. % и 5–30 масс. %.

Испытания показали, что введение большого количества (20, 30 масс. %) технического углерода приводит к снижению прочностных характеристик и значительному увеличению плотности композиций. В то же время, при изучении электрофизических характеристик было установлено, что при введении в полиарилсульфон любого из упомянутых наполнителей наблюдается снижение его удельного объемного электрического сопротивления, т. е. повышается электропроводность, что подтверждает появление антистатических свойств у материала.

Микроструктурные исследования образцов полиарилсульфона ПСФФ-30, модифицированных углеродными нанотрубками «Таунит-М», (исследования проводились под руководством главного научного сотрудника, к.т.н. Деева И.С.) показали, что углеродные нанотрубки активно влияют на процесс структурообразования и характер разрушения литьевого полиарилсульфона ПСФФ-30. Во всех случаях, независимо от содержания в полиарилсульфоне нанотрубок, образуется один очаг разрушения, вокруг которого хорошо видны зеркальная и шероховатая зоны, причем в этих зонах четко проявляется волновой характер разрушения.

Введение нанотрубок в полимер приводит к увеличению на порядок (с 0,1 до 1,0 мкм) размеров частиц микродисперсной фазы и уменьшению плотности их упаковки (рис. 2, 3), однако концентрация нанотрубок не влияет на указанные параметры.

С увеличением содержания нанотрубок возрастает неоднородность их распределения в микроструктуре ПСФФ-30, что связано, скорее всего, с активностью поверхности применяемых нанотрубок, которая приводит к значительной сорбции коллоидно-дисперсных частиц полимера на их поверхности и увеличению размеров образующихся структур.

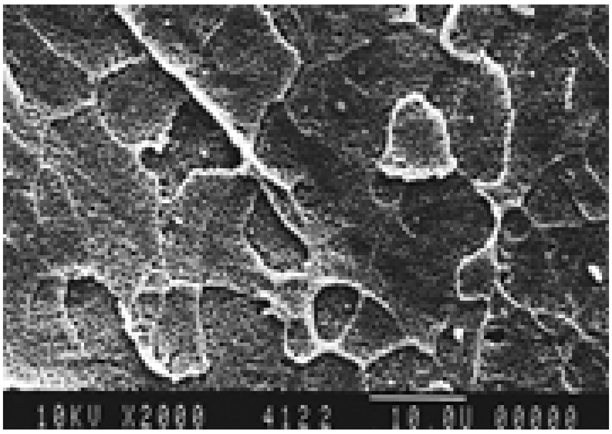


Рис. 2. Микроструктура скола образца исходного полиарилсульфона ПСФФ-30, ×2000: участки в зеркальной зоне
Fig. 2. Microstructure of sample cleavage of initial polyarylsulphone PSFF-30, magnification - 2000: areas in mirror zone

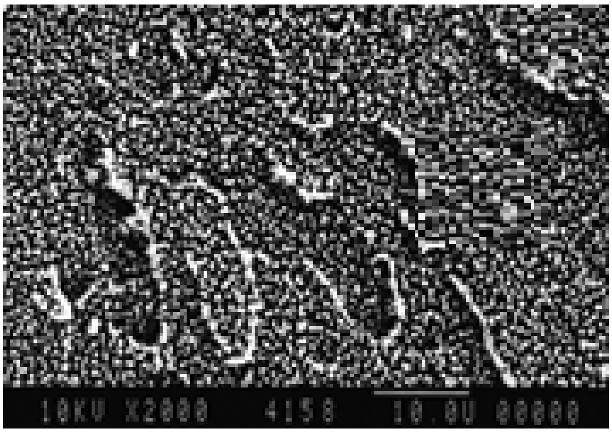


Рис. 3. Микроструктура скола образца полиарилсульфона ПСФФ-30, модифицированного 5% УНТ «Таунит-М», ×2000: участки в зеркальной зоне
Fig. 3. The microstructure of the sample cleavage of polyarylsulphone PSFF-30, 5% modified with CNTs "Taunit-M», magnification - 2000: areas in mirror zone

При введении в полиарилсульфон 10% сажи, в отличие от нанотрубок, процесс структурообразования проходит менее активно, что связано с ее практически полным несовмещением, в результате чего сажа выделяется в виде округлых частиц в отдельную фазу с размерами до 1 мкм.

Анализ образующихся при растяжении поверхностей разрушения образцов ПСФФ-30, модифицированных введением 5% углеродных нанотрубок, показал, что в данном случае также наблюдается одноочаговый характер разрушения с образованием зеркальной и шероховатой зон и появлением в их структуре четко наблюдаемой волнистой картины.

Разработанный литьевой композиционный термопластичный материал ВТП-7 обладает комплексом уникальных свойств: при температуре испытаний 20 °С температура стеклования равна $T_{ст.}$ = 202,5–218 °С; плотность составляет 1265 кг/м^3; прочность при растяжении равна 86,4 МПа; характеризуется стабильностью размеров (колебания усадки – 0,05%); ТКЛР в диапазоне температур от -60 до 180 °С равен от $47{,}0\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ до $51{,}3\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$; категория горючести – самозатухающий, материал обладает повышенными антистатическими свойствами [30].

Разработанный материал превосходит:

– российский аналог – полисульфон ПСФ-150 – по температуре стеклования, прочности при растяжении, рабочей температуре, ТКЛР в диапазоне температур от -60 до 180 °С;

– зарубежный аналог полисульфон марки Udel P-1700 фирмы «Solvay Advanced Polymers», США, – по температуре стеклования, прочности при растяжении, ТКЛР и рабочей температуре (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительные свойства полисульфонов

***Table 1.* Comparative properties of polysulphones**

Показатели свойств	ВТП-7	Полисульфон ПСФ-150	Полисульфон Udel P-1700 («Solvay Advanced Polymers» США)
Прочность при растяжении, МПа (20 °С)	86,4	56	72
Прочность при растяжении, МПа (180 °С)	44,0	–	–
Модуль упругости при растяжении, ГПа (20 °С)	3,3	2,5	2,4
Категория горючести	Самозатух.	Самозатух.	Самозатух.
Плотность, кг/м^3	1265	1220	1240
Колебания усадки, %	0,05	–	–
Рабочая температура, °С	-60-180	150	150
Температура стеклования, °С	202,5-218	190	192
Модуль упругости при растяжении при Т = 180 °С, ГПа	2,3 сохранение от исходного – 66%	–	–

Работоспособность литьевого композиционного термопластичного материала до температуры 180 °С подтверждается сохранением его прочностных свойств (прочности и модуля упругости при растяжении) при температуре до 180 °С на уровне 50,9–66,0 % (соответственно) от исходного значения (при 20 °С), размеростабильности – низкими значениями колебания усадки и ТКЛР, антистатических свойств – значениями удельного объемного электрического сопротивления ($2{,}2\cdot10^5$ Ом·см).

ВТП-7 стоек к микологическому воздействию, балл обрастания грибами равен 0. Результаты испытания образцов материала демонстрируют низкое значение водопоглощения (30 сут. – 0,85%), что положительно сказывается на его механических свойствах.

Высокий уровень технологических и эксплуатационных характеристик разработанного литьевого композиционного термопластичного материала марки ВТП-7 обусловлен составом исходных компонентов и технологией их совмещения. Материал перерабатывается на стандартных термопластавтоматах со шнековой пластикацией.

Листовой композиционный термопластичный материал марки ВКУ-44 является одним из немногих термопластичных углепластиков, в том числе на отечественном сырье, разработанных в России.

За рубежом углепластики на термопластичной матрице, обладая комплексом ценных свойств, таких как низкая плотность, высокий модуль упругости, прочность, термостойкость, высокая износостойкость, низкий КЛТР, находят широкое применение в авиакосмической технике [6, 8, 9, 14, 15, 19, 20, 32 -37]. Ограниченность применения таких материалов в России обусловлена недостаточным ассортиментом и качеством термопластов и углеродных волокон, которые можно было бы использовать в качестве матрицы и наполнителя КТМ соответственно, а также сложностью обеспечения необходимой адгезии на границе углеродное волокно (УВ) – полимерная матрица.

Адгезия на границе раздела углеродное волокно (УВ) – полимерная матрица определяется наличием механических связей вследствие проникновения полимера в шероховатости поверхности УВ, химическими связями между поверхностью УВ и полимерной матрицей и взаимодействием, обусловленным действием сил Ван-дер-Ваальса [19, 34].

Необходимое для обеспечения хорошей адгезии возникновение химических связей в системе УВ – полимер может быть обеспечено формированием на поверхности УВ химически активных функциональных групп, способных реагировать с атомами и группами в цепочках полимера. Для улучшения смачивания УВ полимерными связующими и повышения прочности соединения УВ подвергают поверхностной воздушной обработке или электроокислению [19].

При производстве из УВ лент, жгутов, тканей требуется применение замасливателей, в качестве которых обычно используют водорастворимые полимеры или олигомеры. Из-за трудностей удаления замасливателя с поверхности УВ, он остается на волокнах при производстве углепластиков и выполняет роль аппрета.

В качестве матрицы в разработанном листовом композиционном материале использован полиарилсульфон – единственный жесткоцепной термопласт, который выпускается в России. Использование в качестве матрицы связующих на основе гибкоцепных термопластов не позволяет реализовать свойства волокнистых высокопрочных высокомодульных армирующих наполнителей из-за низких упругопрочностных свойств гибкоцепных термопластичных матриц, не отвечающих требованиям обеспечения монолитности, а также из-за их низкой трещиностойкости [36].

В то же время, высокие упругопрочностные свойства, трещиностойкость, огнестойкость, химостойкость, радиационная стойкость жесткоцепных полиариленов и полигетероариленов обеспечивают высокопроизводительными способами, без проведения химических реакций, при использовании их в качестве связующих, получение термоустойчивых конструкционных и функциональных материалов, свойства которых превосходят свойства материалов с традиционными термореактивными связующими [6, 7, 14, 32, 35, 37].

Полиарилсульфоны по прочности ($\sigma_в$ > 70 МПа) и модулю упругости ($E_в$ = 2200 МПа) не уступают, а по деформативности ($\delta_р$ = 7–8%) и стойкости к удару ($a_к \geq$ 100кДж/м^2) значительно превышают свойства эпоксидных и фенольно-формальдегильного связующих.

Недостатком полиарилсульфонов является их высокая вязкость расплава, которая при температуре переработки, например при 260 °С, равна $\eta = 10^4$ Па·с (для сравнения – вязкость раствора (расплава) эпоксидных и фенольно-формальдегидных смол равна $\eta = 10^1$–10^2 Па·с). Однако, регулируя молекулярную массу полимера, от которой зависит его вязкость расплава, можно значительно повысить степень совмещения связующего с наполнителем, что играет важную роль при изготовлении КТМ. Плохое качество пропитки наполнителя высоковязким расплавом связующего приводит к снижению механических свойств ПКМ.

Электронно-микроскопические исследования структуры границы раздела углепластика подтвердили плохую смачиваемость расплавом полисульфона углеродных волокон (рис. 4).

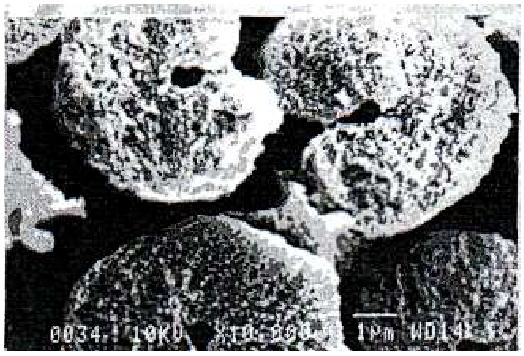


Рис. 4. Микроструктура углепластика на основе полиарилсульфона и углеродной ленты ЭЛУР 0.08ПА – торцы волокон (×10 000)

Fig. 4. The microstructure of carbon fiber based on carbon tape and polyarylsulphone Eloor 0.08PA - fiber ends (magnification - 10 000)

Использование полиарилсульфона в виде пленки позволило использовать в работе наиболее перспективный и экологически чистый способ его совмещения с армирующим наполнителем. Основным достоинством пленочного метода совмещения компонентов является возможность точно задавать соотношение компонентов и любые схемы армирования. Широкое применение в отечественной промышленности этот метод нашел для изготовления плоских полуфабрикатов (препрегов) термопластичных стеклопластиков и углепластиков. Предпочтение, отдаваемое изготовлению плоских изделий, объясняется сложностью равномерной укладки термопластичных пленок по криволинейным поверхностям малой кривизны. Для эффективного заполнения межволоконного пространства увеличивают толщину матричной пленки и повышают давление формования до 10 МПа [38].

Используемый в составе листового композиционного термопластичного материала марки ВКУ-44 полиарилсульфон должен иметь значения молекулярной массы (ММ) от 28300 до 34000 г/моль, которые выбраны на основании результатов исследований по влиянию ММ полиарилсульфона на его механические свойства и приведенную вязкость (η) (табл. 2).

Таблица 2

Влияние молекулярной массы полиарилсульфона ПСФ-Т2 на механические свойства пленок

***Table 2.* The influence of molecular weight of polyarylsulphone PSF-T2 on mechanical properties of films**

Приведенная вязкость (η), дл/г	0,38	0,43	0,50
ММ, г/моль	28300	32400	39100
Толщина пленки, мкм	50	100	100
Предел текучести при растяжении, МПп	74,4	74,0	69,3
Относительное удлинение при пределе текучести, %	7,45	5+9	3,9
Прочность при растяжении, МПа	69,5	69,5	65,0
Относительное удлинение при разрыве, %	49,0	17,2	19,0
Показатель текучести расплава, г/10 мин (T=325 °C, P = 5,0 кг)	9,8	-	9,2

В изученном диапазоне толщин (от 50 до 100 мкм) и значений ММ (приведенная вязкость от 0,38 до 0,5 дл/г) прочностные и деформационные свойства близки к их средним значениям. Однако с ростом приведенной вязкости (ММ) с 0,38 до 0,5 дл/г текучесть расплава полимера снижается до 10%. (табл. 3).

Особенно заметно снижение технологичности полиарилсульфона при исследовании реологических свойств по стандарту ISO 11443: по данному методу скорость приложения нагрузки и условия испытания близки к реальным условиям переработки полимера (рис. 5). (ПСФ-Т1 – полиарилсульфон с температурой стеклования $T_{ст.}$ = 180–190 °C, ПСФ-Т2 – полиарилсульфон с температурой стеклования $T_{ст.}$ = 210–215 °C).

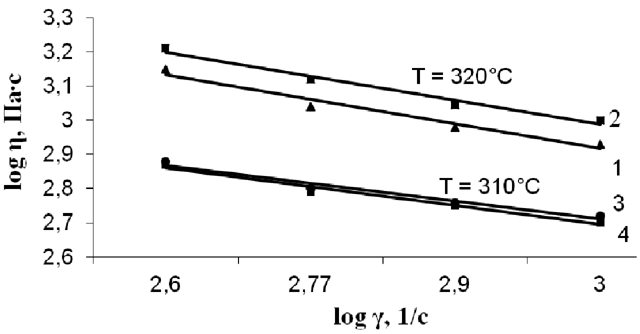


Рис. 5. Зависимость вязкости расплава полиарилсульфона с различной приведенной вязкостью от скорости сдвига: 1 – ПСФ-Т2 с η = 0,38 дл/г, 2 – ПСФ-Т2 с η = 0,50 дл/г; 3 – ПСФ-Т1 с η = 0,45 дл/г; 4 – ПСФ-Т1 с η = 0,39 дл/г

Fig. 5. The dependence of polyarylsulfone viscosity melt with different reduced viscosity on shear speed: 1 – PSF-T2 with η = 0.38 dl/g, 2 – PSF-T2 with η = 0.50 dl/g; 3 – PSF-T1 with η = 0.45 dl/g; 4 – PSF-T1 with η = 0.39 dl/g

Использование поларилсульфоновой пленки ПСФ-Т2 с ММ=28300–34000 г/моль (приведенной вязкостью η = 0,38–0,42 дл/г) и удлинением при разрыве ≥40% обеспечило возможность ее совмещения с волоконным наполнителем (углеродной лентой ЭЛУР 0,08ПА) и формования полимерных композиционных материалов, обладающих свойствами на уровне зарубежных аналогов. Совмещение полиарилсульфоновых пленок с волоконным наполнителем осуществляли на гидравлических прессах с обогреваемыми и принудительно охлаждаемыми плитами. При прессовании варьировались: температура пропитки – в интервале от 300 до 320 °C, удельное давление – от 1,0 до 2,0 МПа.

Таблица 3

Свойства ЛКТМ марки ВКУ-44 в сравнении с аналогами

Properties of LKTM of VKU-44 trade mark in comparison with analogs

Показатели свойств	ВКУ – 44	ПКТМ марки КТМУ-1	КТМ (углеңаполнитель AS-4 и полисульфон Udel P-1700)
Плотность, кг/м^3	1370	1450–1480	1320–1450
Прочность при растяжении (исходная) при 20 °C, МПа	1114	1000	1200
Прочность при растяжении при 150°C, МПа	1064 (сохранение 95% от исходной)	850–950 (сохранение 85-95% от исходной)	-
Прочность при изгибе, МПа, при 20°C	1095	–	1300
Линейная усадка при прессовании, %	0,28	–	2–3
ТКЛР от -60 до 180 °C, $\cdot 10^6$ К$^{-1}$	1,4–1,8	0,2–5	12,6 (при 20 °C)
Удельное объемное электрическое сопротивление,Ом·см	2,9·10^{-3}	–	–

Разработанный в результате проведенных исследований листовой композиционный термопластичный материал марки ВКУ-44 имеет следующий комплекс эксплуатационных свойств: плотность – 1370 кг/м^3, прочность при растяжении при 20 °C – 1114 МПа, прочность при растяжении при 150 °C – 1064 МПа, прочность при изгибе при 20 °C – 1095 МПа, линейная усадка при прессовании – 0,28 %, ТКЛР от -60 до 180 °С, $\cdot 10^6$ К$^{-1}$ – от 1,4 до 1,8, удельное объемное электрическое сопротивление – $2{,}9\cdot 10^{-3}$ Ом·см.

Материал марки ВКУ-44 превосходит:

– российский аналог КТМУ-1 – по плотности, прочности при растяжении;

– зарубежный аналог – полимерный КТМ на основе угленаполнителя AS-4 и полисульфона марки Udel P-1700 – по прочности при растяжении, линейной усадке. Разработанный материал обладает повышенными антистатическими свойствами (табл. 3).

ВЫВОДЫ

Разработанные на отечественном сырье полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице – литьевой самозатухающий композиционный термопластичный материал марки ВТП-7 на основе полиарилсульфона и листовой композиционный термопластичный материал марки ВКУ-44 на основе углеродной однонаправленной ленты ЭЛУР 0.08ПА и полиарилсульфона, не имеют аналогов в отечественной промышленности.

По уровню физико-механических характеристик, пожароопасных свойств и термостойкости данные материалы полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к современным термопластичным ПКМ, и не уступают зарубежным аналогам.

Материалы рекомендованы для применения в различных отраслях народного хозяйства: авиационной и автомобильной промышленности, судостроении, железнодорожном транспорте и т.д.

Разработанный в процессе выполнения работы алгоритм создания ПКМ на термопластичной матрице с требуемым уровнем функциональных свойств позволит расширить номенклатуру ПКМ путем модификации серийно выпускаемых отечественной промышленностью материалов, а также способствует реализации программы по «Стратегическим направлениям развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», разработанной во ФГУП «ВИАМ».

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 13.2. «Конструкционные ПКМ» и 15.3. «Материалы и покрытия для защиты от ЭМИ, ударных, вибрационных, акустических и электрических воздействий» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.»).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Каблов Е.Н.** Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 7–17.
2. **Каблов Е.Н.** Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. ». *Авиационные материалы и технологии*. 2015. Т. 34. №1. С. 3–33.
3. **Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я.** Конструкционные материалы на основе армированных термопластов. Рос.хим. ж. 2010. Т. LIV. № 1. С. 30–40.
4. **Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р.** Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ. *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 2. С. 31–38.
5. **Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Барботько С.Л.** Стеклопластики на термопластичной матрице. *Труды ВИАМ*. 2013. № 07. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 16.03.2016 г.).
6. **Петрова Г.Н.** Направленная модификация полисульфонов и создание на их основе литьевых и композиционных материалов. Автореф. дис. … к.т.н. М.: ВИАМ. 2011. С. 10–27.
7. **Комаров Г.А.** Состояние, перспективы и проблемы применения ПКМ в технике. *Полимерные материалы*. 2009. № 2. С. 5–9.

REFERENCES

1. **Kablov.N.** Strategic directions of developments of materials and technologies of their processing up to 2030 year. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2012. N S. P. 7–17 (in Russian).
2. **Kablov E.N.** Innovation developments of FGUP «VIAM» GNC RF on realization of « Strategic directions of developments of materials and technologies of their processing up to 2030 year ». *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2015. V. 34. N 1. P. 3–33 (in Russian).
3. **Petrova G.N., Beiyder E.Ya.** Constructive materials based on reinforced thermoplastics. *Ross. khim. zhurn*. 2010. V. LIV. N 1. P. 30–40 (in Russian).
4. **Mukhametov R.R., Akhmadieva K.R.** New polymer binders for prospective methods of making of constructive fibrous PKM. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii.* 2011. N 2. P. 31–38 (in Russian).
5. **Beiyder E.Ya., Petrova G.N., Izotova T.F., Barbot'ko S.L.** Fiberglass plastic on thermoplastic matrix. *Trudy VIAM.* 2013. N 07. URL: http://www.viam-works.ru (16.03.2016) (in Russian).
6. **Petrova G.N.** Direct modification of polysulphones and creation on its base molding and composite materials. Extended abstract of candidate dissertation on engineering sciences. M.: VIAM. 2011. P. 10–27 (in Russian).
7. **Komarov G.A.** State, prospects and problems of PKM application in techniks. *Polimernye materialy*. 2009. N 2. P. 5–9 (in Russian).

8. **Petrova G.N., Beider E.Ya.** Construction materials based on reinforced thermoplastics. Chemistry and Materials Science. *Russ. J. Gen.Chem.* 2011. V. 81. N 5. P. 1001–1007.
9. **Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С.** Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия. 2011. С. 32–33.
10. **Гращенков Д.В., Чурсова Л.В.** Стратегия развития композиционных и функциональных материалов. *Авиационные материалы и технологии.* 2012. № 9. С. 231–242.
11. **Петрова Г.Н., Барботько С.Л., Болотина Л.М., Чеботарев В.П.** Пожаробезопасные свойства полисульфонов. *Пластические массы.* 2005. № 1. С. 46–48.
12. **Каблов Е.Н.** Наука как отрасль экономики. *Наука и жизнь.* 2009. №10. С. 6.
13. **Каблов Е.Н.** Авиакосмическое материаловедение. *Все материалы. Энциклопедический справочник.* 2008. №3. С. 2–14.
14. **Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Гуреева Е.В.** Композиционные термопластичные материалы и пенополиимиды. *Труды ВИАМ.* 2013. №11. Ст. 01. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 16.03.2016 г.).
15. **Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г.** Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами. *Авиационные материалы и технологии.*2012. №S. С. 277–286.
16. **Petrova G.N, Zhuravleva P.L., Iskhodzhanova I.V., Beider E.Ya.** Influence of Carbon Fillerson Properties and Structure of Polyethylene-based Polymer Composites. *Nanotechnologies in Russia.* 2014. V. 9. N 5–6. P. 305–310.DOI: 10.1134/S1995078014030124
17. **Назаров В.Г., Столяров В.П., Петрова Г.Н., Грязнов В.И., Бузник В.М.** Особенности поверхностного фторирования термоэластопластов на основе полиуретана и его влияние на свойства полимера. *Перспективные материалы.* 2016. №2. С.52–60.
18. **Семенова Л.В., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Нефедов Н.И.** Электроизоляционные свойства полимерных покрытий. *Труды ВИАМ.* 2014. №8. Ст. 07. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 16.03.2016 г.).
19. **Гуляев И.Н., Власенко Ф.С., Зеленина И.В., Раскутин А.Е.** Направление развития термостойких углепластиков на основе полиимидных и гетероциклических полимеров. *Труды ВИАМ.* 2014. №1. Ст. 04. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 15.03.2016 г.).
20. **Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексашин В.М.** Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами. Рос. хим. ж. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
21. **Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я.** Литьевые термопластичные материалы. В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007. М.: ВИАМ. 2007. С. 281–284.
22. **Zhang W, Dehghani-Sanij AA, Blackburn RS.** Carbon based conductive polymer composites. *J. Mater. Sci.* 2007. N 42. P. 3408–18.DOI:10.1007/s10853-007-1688-5.
23. **Li J., Kim J.K., Sham M.L., Marom G.** Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2007. N 67. P. 296–305.DOI:10.1016/j.compscitech.2006.08.009.
24. **Sham M.L., Li J., Ma P.C., Kim J.K.** Cleaning and functionalizaton of polymer surfaces and nanoscale carbon fillers by UV/ozone treatment: a review. *J. Compos. Mater.* 2009. N 43. P. 1537–1564. DOI:10.1177/0021998308337740.

8. **Petrova G.N., Beiyder E.Ya.** Construction materials based on reinforced thermoplastics. Chemistry and Materials Science. *Russ. J. Gen.Chem.* 2011. V. 81. N 5. R. 1001–1007.
9. **Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S.** Polymer composite materials: structure, properties, technology. SPb.: Professiya. 2011. P. 32–33 (in Russian).
10. **Grashchenkov D.V., Chursova L.V.** Strategy of development of composite and functional materials. *Aviatsionnye materialy i tehnologii.* 2012. N 9. P. 231–242 (in Russian).
11. **Petrova G.N., Barbot'ko S.L., Bolotina L.M., Chebotarev V.P.** Firesafe properties of polysulphones. *Plasticheskie massy.* 2005. N 1. P. 46–48 (in Russian).
12. **Kablov E.N.** Science as a economic sector. *Nauka i zhizn'.*2009. N 10. P. 6 (in Russian).
13. **Kablov E.N.** Aerospace material science. *Entsiklopedicheskiy spravochnik.* 2008. N 3. P. 2–14 (in Russian).
14. **Beiyder E.Ya., Petrova G.N., Izotova T.F., Gureeva E.V.** Composite thermoplastic materials and foam polyimides. *Trudy VIAM.* 2013. N 11. St. 01. URL: http://www.viam-works.ru (16.03.2016) (in Russian).
15. **Gunyaev G.M., Chursova L.V., Komarova O.A., Gunyaeva A.G.** Construction carbon plastics modified with nano particles. *Aviatsionnye materialy i tehnologii.* 2012. N S. P. 277–286 (in Russian).
16. **Petrova G.N, Zhuravleva P.L., Iskhodzhanova I.V., Beider E.Ya.** Influence of Carbon Fillers on Properties and Structure of Polyethylene-Based Polymer Composites *Nanotechnologies in Russia*. 2014. V. 9. N 5–6. P. 305–310. DOI:10.1134/S1995078014030124
17. **Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Petrova G.N., Gryaznov V.I., Buznik V.M.** Pecularities of surface fluorination of thermoplastics based on polyurethane and int influence on polymer properties. *Perspektivnye materialy.* 2016. N 2. P. 52–60 (in Russian).
18. **Semenova L.V., Beiyder E.Ya., Petrova G.N., Nefedov N.I.** Electrical insulating properties of polymer coatings. *Trudy VIAM.* 2014. N 8. St. 07. URL: http://www.viam-works.ru (16.03.2016) (in Russian).
19. **Gulyaev I.N., Vlasenko F.S., Zelenina I.V., Raskutin A.E.** Develompent directions of thermostable carbon plasticws based on polyimide and heterocycling polymers. *Trudy VIAM.* 2014. N 1. St. 04. URL: http://www.viam-works.ru (15.03.2016) (in Russian).
20. **Gunyaev G.M., Kablov E.N., Aleksashin V.N.** Modification of constructive carbon plastics with carbon nano particles. *Ros. Khim. Zhurn.* 2010. V. LIV. N 1. P. 5–11 (in Russian).
21. **Petrova G.N., Beiyder E.Ya.** Injection molding thermo plactic materials. V sb. 75 let. Aviatsionnye materialy. Izbrannye trudy «VIAM» 1932–2007. M.: VIAM. 2007. P. 281–284 (in Russian).
22. **Zhang W, Dehghani-Sanij AA, Blackburn RS.** Carbon based conductive polymer composites. *J. Mater. Sci*. 2007. N 42. P. 3408–18. DOI:10.1007/s10853-007-1688-5.
23. **Li J., Kim J.K., Sham M.L., Marom G.** Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites. *Compos. Sci. Technol*. 2007. N 67. P. 296–305 (in Russian). DOI:10.1016/j.compscitech.2006.08.009.
24. **Sham M.L., Li J., Ma P.C., Kim J.K.** Cleaning and functionalizaton of polymer surfaces and nanoscale carbon fillers by UV/ozone treatment: a review. *J. Compos. Mater*. 2009. N 43. P. 1537–1564 (in Russian). DOI:10.1177/0021998308337740.

25. **Блайт Э.Р., Блур Д.**Электрические свойства полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2008. 376 с.
26. **Bauhofer W, Kovacs J.Z.** A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* 2009. N 69. P. 1486–1498. DOI:10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
27. **Kodgire P.V., Bhattacharyya A.R., Bose S., Gupta N., Kulkarni A.R., Misra A.** Control of multiwall carbon nanotubes dispersion in polyamide6 matrix: an assessment through electrical conductivity. *Chem. Phys. Lett.* 2006. N 432. P. 480–485. DOI:10.1016/j.cplett.2006.10.088.
28. **Agarwal U.S., Joseph R.** Carbon nanotubes-reinforced PET nanocomposite by melt-compounding. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. N 104. P. 3090–3095.
29. **Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В.** Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении. Труды ВИАМ. 2014. №7. Ст.06. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 16.03.2016 г.).
30. Литьевой самозатухающий композиционный термопластичный материал; заявка на изобретение № 2015143323 от 13.10.2015.
31. **Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В.** Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия. 2005. С. 8–11, 29–45, 52–140.
32. **Михайлин Ю.А.** Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе. *Полимерные материалы.* 2005. № 4. С. 29.
33. **Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Дыкун М.И.** Аппретирование углеродных волокон - наполнителей термопластичных карбопластиков. *Труды ВИАМ.* 2014. № 10. С.07. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 14.03.2016 г.).
34. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: ВИНИТИ. 2005. 498 с.
35. **Николаев А.Ф.** Термостойкие полимеры. Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1988. С. 3–11.
36. **Михайлин Ю.А.** Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
37. **Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н.**Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов. *Труды ВИАМ.* 2015. №11. С.05. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 15.03.2016 г.).
38. **Головкин Г.С.** Регулирование механических свойств ПКМ методами целенаправленного формирования межфазной зоны. *Полимерные материалы.* 2009. № 11. С. 26–28.
39. Авиационное оборудование. Под ред. Ю.П. Доброленского. М.: Военноеиздательство. 1989. 248 с.

25. **Blaiyt Je.R., Blur D.** Electrical properties of polymers.. M.: FIZMATLIT. 2008. 376 p. (in Russian).
26. **Bauhofer W, Kovacs J.Z.** A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* 2009. N 69. P. 1486–1498 .DOI:10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
27. **Kodgire P.V., Bhattacharyya A.R., Bose S., Gupta N., Kulkarni A.R., Misra A.** Control of multiwall carbon nanotubes dispersion in polyamide6 matrix: an assessment through electrical conductivity. *Chem. Phys. Lett.* 2006. N 432. P. 480–485. DOI:10.1016/j.cplett. 2006.10.088
28. **Agarwal U.S., Joseph R.** Carbon nanotubes-reinforced PET nanocomposite by melt-compounding. *J. Appl. Polym. Sci*. 2007. N 104. P. 3090–3095.
29. **Deev I.S., Kablov E.N., Kobets L.P., Chursova L.V.** SEM study of deformation of micro phase structure of polymer matrixes at mechanical loading. *Trudy VIAM.* 2014. N 7. St.06. URL: http://www.viam-works.ru (16.03.2016) (in Russian).
30. Injection molding self- damped material. Invention application № 2015143323 from 13.10.2015 (in Russian).
31. **Kryzhanovskiy V.K., Burlov V.V., Panimatchenko A.D., Kryzhanovskaya Yu.V.** Technical properties of polymer materials. SPb: Professiya. 2005. P. 8–11, 29–45, 52–140 (in Russian).
32. **Mikhaiylin Yu.A.** Thermostable polymers and polymer materials on its base. *Polimernye materialy.* 2005. N 4. P. 29 (in Russian).
33. **Beiyder E.Ya., Petrova G.N., Dykun M.I.** Dressing carbon fibres – fillers of thermo plastic carbon plastics. *Trudy VIAM.* 2014. N 10. S.07. URL: http://www.viam-works.ru (14.03.2016) (in Russian).
34. **Varshavskiy V.Ya.** Carbon fibres. M.: VINITI. 2005. 498 p. (in Russian).
35. **Nikolaev A.F.** Thermostable polymers. L.: LTI im. Lensoveta. 1988. P. 3–11. (in Russian).
36. **Mikhaiylin Yu.A.** Constructive polymer composite materials. SPb.: Nauchnye osnovy i tekhnologii. 2008. 822 p. (in Russian).
37. **Beiyder E.Ya., Petrova G.N.** Thermo plastic binders for polymer composite materials. *Trudy VIAM.* 2015. N 11. S.05. URL: http://www.viam-works.ru (15.03.2016) (in Russian).
38. **Golovkin G.S.** Regulation of mechanical properties of PKM by the methods of direction formation of interface. *Polimernye materialy.* 2009. N 11. P. 26–28 (in Russian).
39. Aeronautical equipment. Ed. Yu.P. Dobrolenskiy. M.: Voennoe izdatel'stvo. 1989. 248 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 11.04.2016
Принята к опубликованию 27.05.2016

Received 11.04.2016
Accepted 27.05.2016

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5395

Для цитирования:
Ларионов А.В., Киселев А.Н., Балмасов А.В., Голубчиков О.А. Влияние диаминомалеодинитрила на качество гальванических никелевых покрытий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 72–76.
For citation:
Larionov A.V., Kiselev A.N., Balmasov A.V., Golubchikov O.A. Influence of diaminomaleodinitril on quality of galvanic nickel plating. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 10. P. 72–76.

УДК 544.654.076.324.4+541.572.128

А.В. Ларионов, А.Н. Киселев, А.В. Балмасов, О.А. Голубчиков

Алексей Владимирович Ларионов, Алексей Николаевич Киселев, Олег Александрович Голубчиков (✉)
Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Шереметевский пр., 7, Российская Федерация, 153000
e-mail: golubch@isuct.ru (✉)

Анатолий Викторович Балмасов
Кафедра электрохимии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Шереметевский пр., 7, Российская Федерация, 153000
e-mail: balmasov@isuct.ru

ВЛИЯНИЕ ДИАМИНОМАЛЕОДИНИТРИЛА НА КАЧЕСТВО ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Исследовано влияние добавок диаминомалеодинитрила на качество никелевых покрытий, полученных электрохимическим способом. Изучена структура поверхности осадков и физические свойства покрытия. Установлено, что диаминомалеодинитрил, введенный в стандартный сернокислый электролит никелирования при концентрациях от 10 до 50 мг/л, является эффективным блескообразователем. Светоотражательная способность гальванического осадка достигает 82%. При введении добавки шероховатость поверхности снижается в 2,5 раза и рассеивающая способность электролита увеличивается в 2 раза.

Ключевые слова: электрохимическое никелирование, электролит, блескообразующая добавка

UDC 544.654.076.324.4+541.572.128

A.V. Larionov, A.N. Kiselev, A.V. Balmasov, O.A. Golubchikov

Alekseiy V. Larionov, Alekseiy N. Kiselev, Oleg A. Golubchikov (✉)
Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetev ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
e-mail: golubch@isuct.ru (✉)

Anatoliy V. Balmasov
Department of Electrochemical Productions, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetev ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
e-mail: balmasov@isuct.ru

INFLUENCE OF DIAMINOMALEODINITRIL ON QUALITY OF GALVANIC NICKEL PLATING

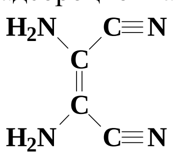
Influence of diaminomaleodinitril on quality of galvanic nickel coverage was investigated. Structure and physical-chemical properties of nickel coverages were studied. It was established that diaminomaleodinitril introduced to standard electrolyte of nickel-plating (10 – 50 mg/l) is the effective brightener. The light-reflecting ability of the nickel-plating reaches of 82 %. The roughness of nickel coverage is reduced by a factor of 2.5. The electrolyte scater ability is increased by a factor of 2.

Key words: electrochemical nickel-plating, electrolyte, brightener addition

Никелевые покрытия в качестве объектов исследования были выбраны не случайно. Процесс никелирования широко представлен в гальванотехнике. Популярность покрытий никелем обусловлена декоративными качествами, высокой коррозионной стойкостью и защитными свойствами [1, 2].

Широкое распространение получили процессы блестящего никелирования. Для получения блестящих никелевых покрытий, исключая операцию механического полирования, в состав электролита вводятся специальные добавки, обладающие свойствами сглаживания микронеровностей покрываемой поверхности [3-6].

Для получения блестящих осадков никеля из сернокислого электролита на практике в основном используется 1,4-бутиндиол в сочетании с сахарином. Известны также разнообразные по химической природе соединения, разработанные за последнее время [1, 7-18]. Общим свойством для большинства из этих соединений является потенциальная высокая адсорбционная активность.



Диаминомалеодинитрил (ДАМН)

В работах [17, 18] установлено, что эффективными блескообразователями являются порфирины и фталоцианины. В связи с этим представляет интерес изучение блескообразующей активности полупродуктов синтеза соединений указанных классов. В данной работе исследовано влияние добавок диаминомалеодинитрила (ДАМН) к стандартному сульфатному электролиту никелирования на свойства и качество гальванических покрытий. Выбор ДАМН в качестве добавки обусловлен молекулярной структурой этого соединения, сочетающей две аминогруппы и сопряженные двойную C–C и две тройные связи C–N, что на наш взгляд, должно обеспечивать высокую адсорбционную активность ДАМН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве электролита выбран стандартный сульфатный электролит никелирования на основе сульфата никеля, борной кислоты, регулирующей величину pH и хлорида натрия, обеспечивающего эффективное растворение никелевых анодов. Исследования выполнены при 20 °C.

Для приготовления электролита никелирования использовали никель сернокислый 7-водный «х.ч.», кислоту борную «х.ч.», натрий хлористый «х.ч.» и дистиллированную воду. В качестве добавки использовали без дополнительной очистки 98 %-ный диаминомалеодинитрил производства Aldrich в количестве от 10 до 50 мг/л.

Расчетное количество ДАМН растворяли в 5 мл стандартного раствора никелирования при нагревании до 70–80 °C, и после остывания раствор приливали к электролиту.

Поляризационные измерения проводились в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 5 мВ/с.

Поляризацию рабочего электрода осуществляли от потенциостата ПИ-50-1. В качестве задатчика потенциала использовали программатор ПР-8. Текущие значения тока и потенциала регистрировали самопишущим двухкоординатным потенциометром ПДА-1. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребрянный электрод. Измеренные значения потенциалов затем пересчитывали относительно нормального водородного электрода.

Для уменьшения омической ошибки потенциала анода под током использовали капилляр Луггина, который подводили к рабочему электроду на расстояние, равное внешнему диаметру капилляра (50 мкм). Контроль расстояния между капилляром и исследуемой поверхностью осуществляли с помощью отсчетного микроскопа МПБ-2.

Отражательную способность поверхности никелевого покрытия измеряли с помощью блескомера марки ФБ-2. Эталоном служило серебряное зеркало, отражательную способность которого принимали равной 100%.

Для оценки качества рассеивающей способности электролита использовали угловую ячейку Хулла.

Структуру поверхности никелевых покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе Solver 47 Pro фирмы NT.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки влияния ДАМН на электрохимическое осаждение никеля были сняты катодные поляризационные кривые, представленные на рис. 1.

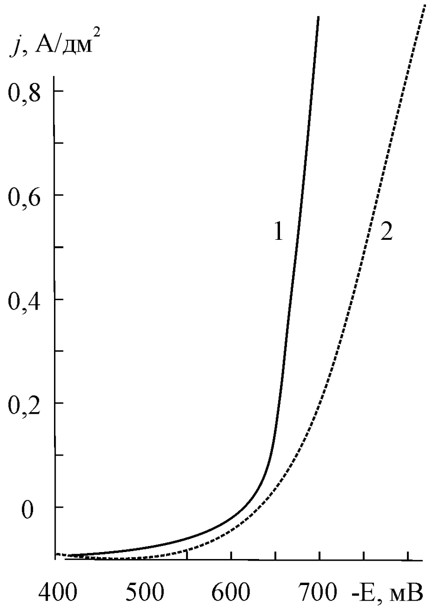


Рис. 1. Катодные потенциодинамические (5 мВ/с) поляризационные кривые на никелевом электроде в стандартном электролите никелирования (1) и в электролите с добавкой 50 мг/л ДАМН (2), Т = 20 °С

Fig. 1. Cathodic potentiodynamical (5 mV/sec) polarization curves on nickel electrode in standard electrolyte (1) and in electrolyte containing 50 mg/l of DAMN (2), T = 20 °C

Как следует из поляризационных кривых, введение в состав стандартного электролита никелирования, позволяющего получить матовые покрытия, диаминомалеодинитрила ведет к увеличению катодной поляризации на 70-100 мВ.

Затруднение процесса разряда ионов никеля, очевидно вследствие адсорбции ДАМН на активных центрах поверхности электрода, способствует формированию мелкокристаллического осадка, обладающего высокой отражательной способностью (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость шероховатости (R_a) и отражательной способности (ОС) никелевых покрытий от их толщины (l) и состава электролита

Table 1. **Dependence of roughness (R_a) and brightener ability (OC) of the nickel coatings on its thickness (l) and electrolyte composition**

Состав электролита	l, мкм	R_a, нм	ОС, %
Стандарный	3	280	39
	6	330	28
	9	350	16
	12	380	5
Добавка ДАМН, 10 мг/л	3	80	69
	6	95	72
	9	140	75
	12	160	76
Добавка ДАМН, 25 мг/л	3	75	70
	6	90	73
	9	135	76
	12	150	78
Добавка ДАМН, 50 мг/л	3	60	72
	6	80	76
	9	120	79
	12	145	82

Из данных таблицы следует вывод, что введение в состав электролита небольшого количества диаминомалеодинитрила позволяет снизить уровень шероховатости покрытий в 1,5-2 раза. Существенно, что с увеличением толщины покрытия, полученного из стандартного электролита, отражательная способность резко уменьшается, от 35% при 3 мкм до 5% при 12 мкм. Тогда как покрытия, полученные из модифицированных электролитов, независимо от количества добавленного ДАМН и толщины покрытия имеют постоянную отражательную способность 70-80%.

Структура электроосажденного металла: размер кристаллитов, их форма и ориентация являются важнейшими показателями качества электролитического покрытия. На рис. 2-4 представлены результаты исследования структуры покрытий, полученных из стандартного электролита никелирования и электролита с добавками ДАМН.

Из данных этих рисунков следует, что введение в состав стандартного электролита никелирования 10 мг/л ДАМН уменьшает максимальные размеры кристаллитов от 70 до 20 нм (толщина покрытия 3 мкм). Причем покрытие становится однородным по размерам кристаллитов. Аналогичные результаты получены для покрытий толщиной 6, 9 и 12 мкм.

В табл. 2 суммированы данные о влиянии толщины никелевых покрытий, полученных из стандартного электролита и модифицированного 10 мг/л ДАМН, на максимальный размер кристаллитов. Из этих данных следует, что под влиянием ДАМН размер кристаллитов уменьшается в 3,5-6 раз. Аналогичные результаты получены для электролитов, содержащих 25 и 50 мг/л ДАМН.

Опыты с применением ячейки Хулла показали, что рассеивающая способность стандартного электролита составляет 25%, а для электролитов никелирования с добавками ДАМН – 55%.

По данным метода наложения фильтровальной бумаги установлено, что при толщине 20 мкм никелевые покрытия на стали, полученные осаждением из стандартного электролита, имеют 18 пор на см^2, а из электролита с добавкой 10 мг/л ДАМН – 3 поры на см^2.

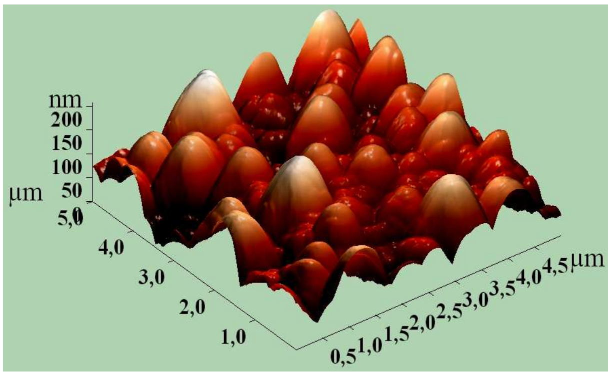


Рис. 2. Рельеф поверхности никелевого покрытия, полученного из стандартного электролита никелирования, при толщине покрытия 3 мкм
Fig. 2. Surface relief of nickel-plate forming from standard nickeling electrolyte at thickness of nickel-plating of 3 µm

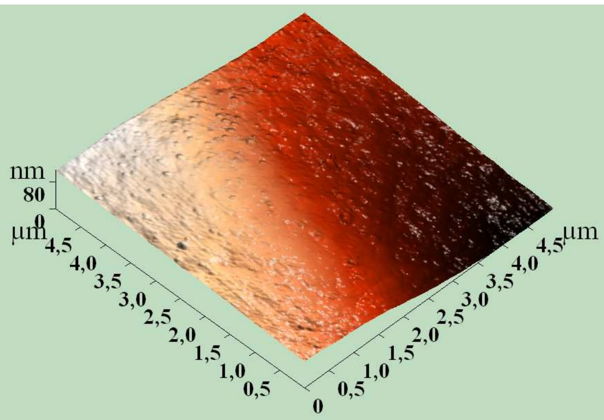


Рис. 3. Рельеф поверхности никелевого покрытия, полученного из электролита с добавкой 10 мг/л ДАМН, при толщине покрытия 3 мкм
Fig. 3. Surface relief of nickel-plate forming from standard nickeling electrolyte containing 10 mg/l of DAMN at thickness of nickel-plating of 3 µm

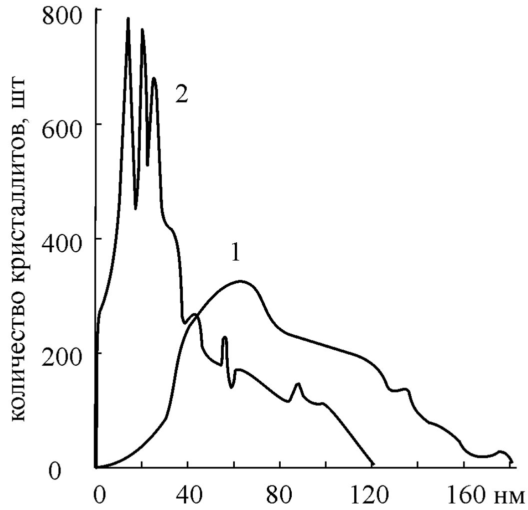


Рис. 4. Усредненное распределение по размерам кристаллитов на поверхности никелевого покрытия, полученного из стандартного электролита (1) и электролита с добавкой 10 мг/л ДАМН (2), при толщине покрытия 3 мкм
Fig. 4. Average crystallites size distribution on surface of nickel coat forming from standard nickeling electrolyte (1) and from electrolyte containing 10 mg/l of DAMN (2) at thickness of nickel-plating of 3 µm

Таблица 2

Зависимость максимальных размеров кристаллитов, полученных из стандартного электролита никелирования и электролита с добавкой 10 мг/л ДАМН, от толщины покрытия

***Table 2.* Dependence of crystallite maximum size obtained from standard nickel-plate electrolyte and from electrolyte with addition of 10 mg/l of DAMN on coverage thickness**

Толщина покрытия, мкм	Максимальный размер кристаллитов, мкм	
	Стандартный электролит	Модифицированный
3	70	20
6	120	17
9	125	25
12	150	30

При определении микротвердости использовали покрытия толщиной 10 мкм. Из стандартного электролита получено значение 519,8 кг/мм^2, из модифицированного (10 мг/л) – 572,0 кг/мм^2.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204 (электрохимические исследования) и в рамках выполнения Государственного задания Министерства образования и науки РФ вузом (исследование морфологии покрытий).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.** Никелирование. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. 192 с.
2. **Кудрявцев Н.Т.** Электролитические покрытия металлами. М.: Химия. 1979. 352 с.
3. **Буткене Р.В., Муцкуте Д.В.** *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1993. Т. 11. № 6. С. 11 – 15.
4. **Грилихес С.Я., Тихонов К.И.** Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия. 1990. 288 с.
5. Блестящие электролитические покрытия. Под ред. Ю. Матулиса. Вильнюс: Минтис. 1969. 613 с.
6. **Вячеславов П.М.** Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение. 1977. 93 с.
7. **Милушкин А.С., Абрамочкин Э.С.** Электролит блестящего никелирования. АС СССР № 973673. БИ № 42 от 15.11.1982.
8. **Добровольскис П.-Р.П., Рагаускайте Р.А., Глямжене М.Ю., Эйхер-Лорка О.С., Купятис Г.-К.К.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 1640211. А1 C25D3/18. Опубл. 07.04.1991.
9. **Агеенко Н.С., Седойкин А.А., Поляков Н.А.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 2133305. Опубл. 20.07.1999.
10. **Сысоев Г.Н.** Электролит «Виктория». Пат. РФ № 2143502. Опубл. 27.12.1999.
11. **Балакай В.И., Кудрявцева И.Д.** Низкоконцентрированный электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 2213810. Опубл. 10.10.2003.
12. **Агеенко Н.С., Седойкин А.А., Поляков Н.А.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ 2133305. С2 C25D3/18. Опубл. 20.07.1999.
13. **Милушкин А.С.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 2176292. С2 C25D3/18. Опубл. 27.11.2001.
14. **Милушкин А.С.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 2194803. С2 C25D3/18. Опубл. 20.12.2002.
15. **Милушкин А.С.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 2210638. С2 C25D3/18. Опубл. 20.08.2003.
16. **Милушкин А.С.** Электролит блестящего никелирования. Пат. РФ № 2363774. С1 C25D3/18. Опубл. 10.08.2009.
17. **Голубчиков О.А., Ларионов А.В., Балмасов А.В.** Фталоцианиновые модификаторы электролитов никелирования. *Изв. вузов. химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 12. С. 60 – 62.
18. **Голубчиков О.А., Ларионов А.В., Балмасов А.В., Семейкин А.С.** *Macroheterocycles*. 2014. Т. 7. № 3. С. 225 – 232.

R E F E R E N C E S

1. **Mamaev V.I., Kudryavtsev V.N.** Nickel-plating. M.: RKhTU. 2014. 192 p. (in Russian).
2. **Kudryavtsev N.T.** Electro-plating with metals. M.: Khimiya. 1979. 352 p. (in Russian).
3. **Butkene R.V., Mutskute D.V.** *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 1993. V. 11. N 6. P. 11 – 15 (in Russian).
4. **Grilikhes S.Ya., Tikhonov K.I.** Electrolytic and chemical coatings. Theory and practice. L.: Khimiya. 1990. 288 p. (in Russian).
5. Bright electrolytic coatings. / Ed. Yu. Matulis. Vulnyus: Mintis. 1969. 613 p. (in Russian).
6. **Vyacheslavov P.M.** Electrolytic plating of alloys. L.: Mashinostroenie. 1977. 93 p. (in Russian).
7. **Milushkin A.S., Abramochkin E.S.** Eletrolyte of bright nikel-plating. Author sertificate of USSR N 973673. BI N 42 from 15.11.1982 (in Russian).
8. **Dobrovolskis P.-R.P., Ragauskaiyte R.A., Glyamzhene M.Yu., Eiykher-Lorka O.S., Kupyatis G.-K.K.** Eletrolyte of bright nikel-plating. RF Patent N 1640211. A1C25D3/18. Published 07.04.1991(in Russian).
9. **Ageenko N.S., Sedoiykin A.A., Polyakov N.A.** Eletrolyte of bright nikel-plating. RF Patent N 2133305. Published 20.07.1999.
10. **Sysoev G.N**. Electrolyte Viktoriya. RF Patent N 2143502. Published 27.12.1999(in Russian).
11. **Balakaiy V.I., Kudryavtseva I.D.** Low concentrated electrolyte of bright nikel-plating. RF Patent N 2213810. Published 10.10.2003(in Russian).
12. **Ageenko N.S., Sedoiykin A.A., Polyakov N.A.** Eletrolyte of bright nikel-plating. RF Patent N 213305. C2 C25D3/18. Published 20.07.1999 (in Russian).
13. **Milushkin A.S.** Eletrolyte of bright nikel-plating. RF Patent N 2176292. C2 C25D3/18. Published 27.11.2001 (in Russian).
14. **Milushkin A.S.** Eletrolyte of bright nikel-plating. RF Patent N 2194803. C2 C25D3/18. Published 20.12.2002 (in Russian).
15. **Milushkin A.S.** Eletrolyte of bright nikel-plating. RF Patent N 2210638. C2 C25D3/18. Published 20.08.2003(in Russian).
16. **Milushkin A.S.** Eletrolyte of bright nikel-plating. RF Patent N 2363774. C2 C25D3/18. Published 10.08.2009 (in Russian).
17. **Golubchikov O.A., Larionov A.V., Balmasov A.V.** Phthalocyanine modifiers of nickel-plating electrolyte. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 12. P. 60-62 (in Russian).
18. **Golubchikov O.A., Larionov A.V., Balmasov A.V., Semeikin A.S.** *Macroheterocycles.* 2014. V. 7. N 3. P. 225 – 232 (in Russian).

Поступила в редакцию 04.05.2016
Принята к опубликованию 14.06.2016

Received 04.05.2016
Accepted 14.06.2016

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5402

Для цитирования:
Бычкова Е.В., Щербина Н.А., Панова Л.Г. Исследование взаимодействия компонентов огнезамедлительной системы с полиакрилонитрильным волокном. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 77–82.
For citation:
Bychkova E.V., Sherbina N.A., Panova L.G. Investigation of interaction of components fire-retardant system with polyacrylnitrile fibre. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2016. V. 59. N 10. P. 77–82.

УДК 677.17.494

Е.В. Бычкова, Н.А. Щербина, Л.Г. Панова

Елена Владимировна Бычкова (✉), Лидия Григорьевна Панова

Кафедра «Химические технологии», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы, 17, Энгельс, Саратовская область, 413100, Российская Федерация
E-mail: xtsgtu@yandex.ru (✉), xt@techn.sstu.ru

Наталья Александровна Щербина

Кафедра «Естественно-научные дисциплины и химические технологии», Балаковский инженерно-технологический институт (филиал) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», ул. Чапаева, 140, Балаково, Саратовская область, 413853, Российская Федерация
E-mail: nat80371@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ОГНЕЗАМЕДЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫМ ВОЛОКНОМ

Установлено наличие химического взаимодействия между полиакрилонитрильным волокном и компонентами огнезамедлительной системы с образованием химических связей между карбонильными группами волокна и гидроксильными и метилольными группами замедлителей горения. Доказана возможность повышения огнезащитного эффекта при использовании в составе комплексной ванны фиксирующего агента – крахмала и модификацией свежесформованного волокна. По показателям горючести разработанные волокна относятся к классу трудновоспламеняемых.

Ключевые слова: полиакрилонитрильное волокно, модификация, замедлители горения, огнезамедлительная система, механизмы взаимодействия, показатели горючести

E.V. Bychkova, N.A. Sherbina, L.G. Panova

Elena V. Bychkova (✉), Lidiya G. Panova

Department of Chemical Technologies, Engels Technological Institute (branch) of Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin, pl. Svobody, 17, Engels, 413100, Russia,
E-mail: xtsgtu@yandex.ru (✉), xt@techn.sstu.ru

Natalia A. Sherbina

Department of Applied and Pure Sciences and Chemical Technologies, Balakovo Institute of Engineering and Technology - a branch of the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education "National Research Nuclear University" MEPhI ", Chapaev str., 140, Balakovo, 413853, Russia, E-mail: nat80371@yandex.ru

INVESTIGATION OF INTERACTION OF COMPONENTS FIRE-RETARDANT SYSTEM WITH POLYACRYLNITRILE FIBRE

The interaction of acrylic fibres with the components of the fire-retardant system was studied by the use of complex of methods. Formation of chemical linkages was found between carbonyl groups of the fibre and hydroxyl and methylol groups of flame-retardants. It was confirmed by infrared spectroscopy. In spectra of the modified fibres bands of vibrations of the carbonyl group are greatly reduced. Band corresponding to the stretching vibrations of the absorption bands of phosphorus-oxygen-carbon bond is appeared. Bands of absorption of groups belonging to flame retardants are observed. Further evidence of the chemical interaction between acrylic fibres and components of the fire-retardant system is the presence of peaks of stretching vibrations of the previously mentioned groups in the modified fibres subjected to wet treatments. Direct involvement of the carbonyl groups in the reaction with the formation of the phosphorus-oxygen-carbon bond is proved by the decrease quantity of the carbonyl groups on the relation to the methylene group by comparing the ratio of optical densities corresponding to the absorption bands of these groups. Possibility of increase of the fire resistance of the fibre was revealed at introduction in the bath modifying of starch, performing the role of a fixing agent. Starch possesses the ability to form difficult soluble complexes in water. It is creating a protective layer on the surface of acrylic fibre, that prevents delete of the flame retardants from surface of modified fibre during its wet treatments. The increase in efficiency of interaction of the flame retardants with acrylic fibre was shown in the modification of newly formed fibre having unformed structure and a large number of open pores. Newly formed acrylic fibre has better sorption capacity compared with conditioned fibre, and it is capable to better interaction with components of the fire-retardant system. As a result it was stated that fibres obtained belong to the class of flame-retardant

Key words: acrylic fibre, modification, flame retardants, fire-retardant system, interaction mechanisms, flammability indicators

ВВЕДЕНИЕ

Полиакрилонитрильные (ПАН) волокна имеют широкое применение в текстильной промышленности, в производстве материалов технического назначения, углеродных волокон, их используют как армирующие системы при получении полимерных композиционных материалов.

Особенностями ПАН волокон, полученных из чистого полиакрилонитрила, являются высокая степень ориентации и плотность структуры, гидрофобность и высокая энергия межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. Такие волокна в водных растворах практически не набухают, и их модификация затрудняется. В связи с этим в промышленном масштабе выпускают ПАН волокна из сополимера, который содержит акрилонитрил (93% масс.), метилметакрилат (5,7%) и итаконовую кислоту (1,3%) [1].

Существенным недостатком ПАН волокон является их легкая воспламеняемость и горючесть (температура воспламенения составляет 250 °C, а кислородный индекс (КИ) равен 18% об.) [2]. Для огнезащиты ПАН сополимера следует осуществлять инициирование процессов циклизации, приводящих к повышению выхода карбонизованного остатка и уменьшению выхода горючих летучих продуктов термолиза полимера. С этой целью наиболее эффективно применение фосфор-, азотсодержащих замедлителей горения (ЗГ) [3].

Огнезащита полиакрилонитрильных волокон достаточно сложна вследствие особенностей их структуры. Поэтому, используя отдельные виды ЗГ, высокую степень огнезащиты волокна можно обеспечить только при введении в ПАН волокно значительных количеств ЗГ.

Применение огнезамедляющих систем (ОГЗС), содержащих смеси ЗГ, обладающих синергетическим эффектом, способствует как уменьшению общего количества вводимого в волокно ЗГ, так и повышению огнезащитного эффекта на волокне.

Эффективность действия ОГЗС во многом зависит от способности отдельных составляющих смеси вступать во взаимодействие с защищаемым волокном.

Данная работа посвящена изучению взаимодействия полиакрилонитрильного (ПАН) волокна с компонентами ОГЗС, в состав которой входили: диаммонийхлоридная соль диамидометилфосфоновой кислоты (нофлан (Т-2)), N-метилол (О,О-диметилфосфопропионамид), так называемый пироватекс (ПВТ), мочевина (МО). Для фиксирования компонентов ОГЗС в структуре ПАН волокна и сохранения огнезащитного эффекта использовался полисахарид – крахмал (КР).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Огнезащиту ПАН волокна проводили при обработке кондиционного (готового) волокна водным раствором ОГЗС, а также инклюдированием компонентов ОГЗС в свежесформованное ПАН волокно, взятое с технологической линии производства ООО «Композит-Волокно» (г. Саратов), после стадий формования и промывки. Процесс модификации осуществлялся по стадиям: пропитка волокна водными растворами ОГЗС, содержащих 20% масс. ЗГ, при модуле ванны 5 и температуре 20±5 °C; термообработка в течение 10 мин, при температуре 150±2 °C; промывка при 40±2 °C; сушка до постоянной массы при температуре окружающей среды, чтобы не подвергать уже термообработанное после модификации волокно дополнительному термическому воздействию.

Для изучения взаимодействия компонентов композиций применяли метод инфракрасной (ИК) спектроскопии с использованием однолучевого отечественного ИК-Фурье спектрометра ФСМ 1201.

Показатель горючести – кислородный индекс определяли по ГОСТ 12.1.044-89.

Коэффициент эффективности сорбционного взаимодействия ($Э_в$) ПАН волокон с ЗГ, характеризующий сохранение ЗГ на волокне после мокрой обработки, рассчитывали по отношению количества ЗГ, оставшегося на волокне после стирки, к количеству ЗГ, удержанного волокном после пропитки [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В сополимерном ПАН волокне реакционноспособными являются карбоксильные и нитрильные группы, способные образовывать карбоксилат-ионы. Для него характерно наличие в ИК спектре полос поглощения на частотах: 2242 $см^{-1}$, соответствующей колебаниям C≡N группы; 1736 $см^{-1}$, относящейся к колебаниям CO групп; 2923 и 2852 $см^{-1}$, характеризующих колебания связей С-Н в группах СН и CH_2.

Замедлители горения Т-2 и ПВТ в ИК спектре имеют характеристичные полосы, соответствующие валентным колебаниям связей Р=О (1250 $см^{-1}$). В спектре Т-2 присутствуют также полосы валентных колебаний группы $P-CH_3$ (1300 $см^{-1}$); валентных и деформационных колебаний связей NH_2 групп (3400 и 1650 $см^{-1}$). Для ПВТ характеристичными являются полосы поглощения, наблюдаемые при частотах: 1731 $см^{-1}$ – валентные колебания группы С=О; 3272 $см^{-1}$ – валентные колебания групп -ОН, -NH; 1550 $см^{-1}$ – деформационные колебания -NH и валентные колебания C-N групп.

Взаимодействие волокна с ПВТ и Т-2, очевидно, осуществляется по внутримолекулярной реакции по карбонильным группам ПАН сополимера с раскрытием двойной связи с реакционноспособными группами замедлителей горения – гидроксильными группами диамидметилфосфоновой кислоты (продукта гидролиза Т-2) (схема 1) и метильными группами пироватекса (схема 2).

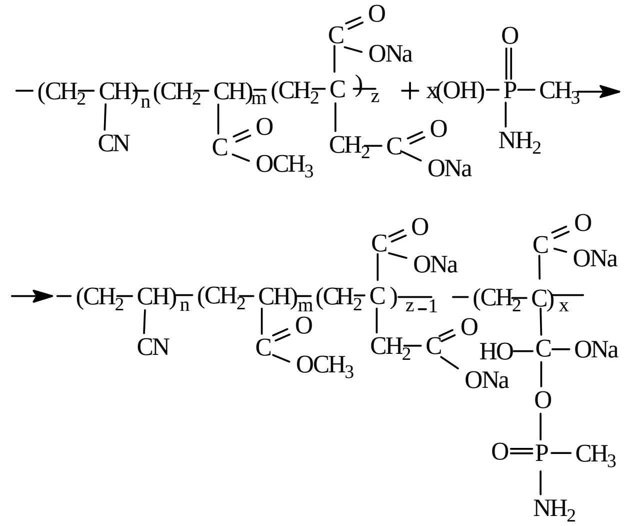


Схема 1
Scheme 1

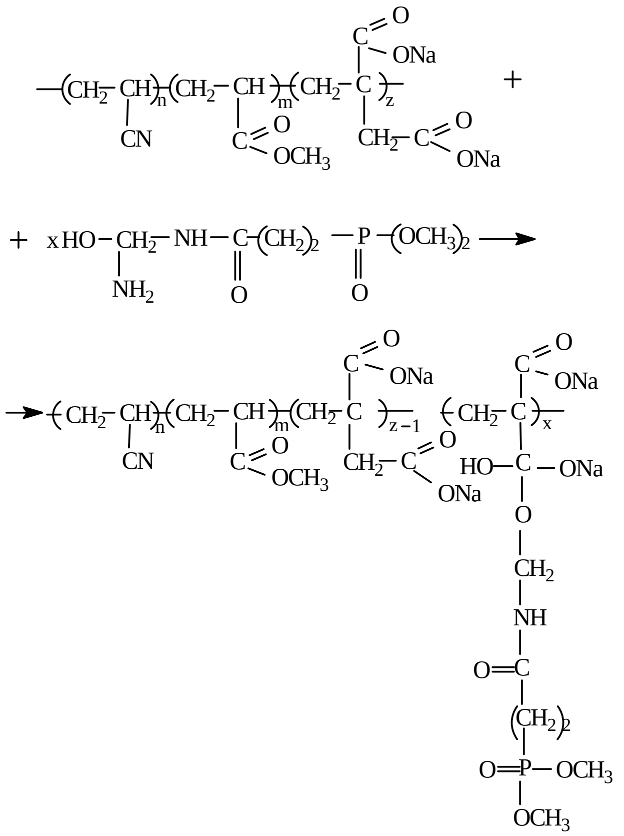


Схема 2
Scheme 2

Образующиеся при гидролизе ПВТ метаноламин, фосфиновая и пропионовая кислоты, а при гидролизе Т-2 – аммонийная соль амида метилфосфоновой кислоты также могут вступать в химическую реакцию с модифицируемым волокном.

Взаимодействие ЗГ с ПАН волокном по представленным схемам подтверждается результатами ИК спектроскопии (рис. 1, 2). В спектрах модифицированных волокон значительно снижаются полосы колебаний С=О связи (1736 $см^{-1}$) и появляется полоса в интервале частот 995-915 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связи Р-О-С. В ИК спектрах модифицированных волокон также имеются отсутствующие у немодифицированного волокна связи Р=О (1252 $см^{-1}$), Р-CH_3 (~1320 $см^{-1}$), Р-С (~795 $см^{-1}$), >NH, -NH_2 (~3400-3420 $см^{-1}$), C-N, -NH (~1540 $см^{-1}$, ~1580 $см^{-1}$), принадлежащие ЗГ.

Спектрограмма исходного волокна содержит интенсивную полосу с максимумом при 3422 $см^{-1}$, очевидно, относящуюся к колебаниям свободной NH связи или ассоциированной -ОН группы. В ИК спектрах модифицированного ПАН волокна наблюдается уширение этой полосы и смещение ее в область меньших волновых чисел, что обусловлено появлением связанной гидроксильной группы, которая образовалась при химическом взаимодействии ЗГ с ПАН волокном по предложенным схемам.

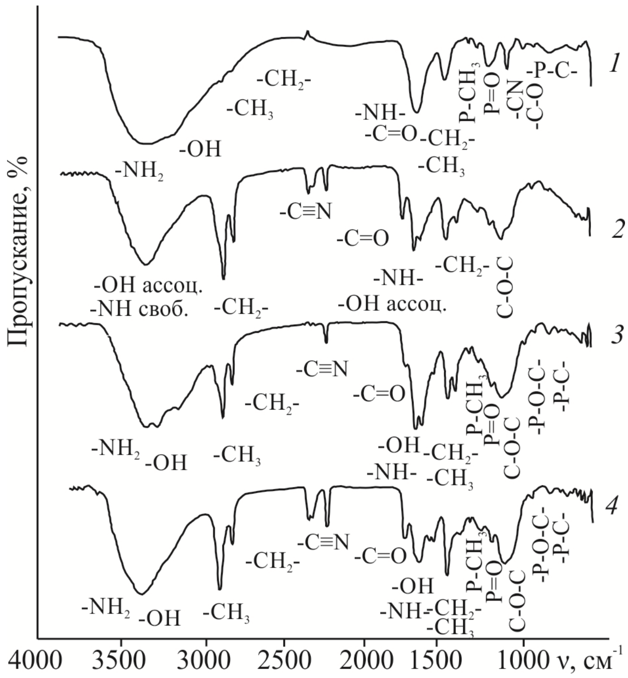


Рис.1. ИК спектры смеси ЗГ и ПАН волокна: 1 – смесь ЗГ, % масс.: 20(Т-2+ПВТ)+2,5МО; 2 – ПАН волокно немодифицированное; 3,4 – ПАН волокно, модифицированное из ванны, состава % масс. 20(Т-2+ПВТ)+2,5МО после стадий: 3 – пропитки; 4 – промывки

Fig.1. IR spectra of the mixture of the fire-retardants and PAN fibres: 1 - a mixture of the fire-retardants, % wt.: 20(Т-2+ПВТ)+2.5МО; 2 - unmodified PAN fibre; 3.4 - PAN fiber, modified in the bath of the composition % by weight. 20(Т-2+ПВТ)+2.5 МО after the steps of: 3 - impregnation; 4 – washing

Дополнительным доказательством химического взаимодействия компонентов ОГЗС с ПАН волокном является наличие пиков валентных колебаний указанных ранее групп в подвергнутом промывке модифицированном волокне (рис. 1, кр. 4).

Для количественной характеристики превращения карбонильных групп при внутримолекулярной реакции с образованием Р-О-С связи может использоваться соотношение оптических плотностей соответствующих полос поглощения [5]. При этом оптическая плотность полосы метиленовых групп при ~2930 $см^{-1}$ не изменяется. Исходя из этого, изменения интенсивностей полос поглощения С=О группы в результате реакции целесообразно соотносить с интенсивностью полосы метиленовых групп. В табл. 1 представлены величины оптических плотностей полос карбонильной и метиленовых групп, полученных при исследовании ИК спектров исходного и модифицированного волокнистого материала и установлено существенное уменьшение количества С=О групп по отношению к метиленовым, что доказывает непосредственное участие карбонильных групп в ходе реакции с образованием Р-О-С связи при принятых нами условиях эксперимента.

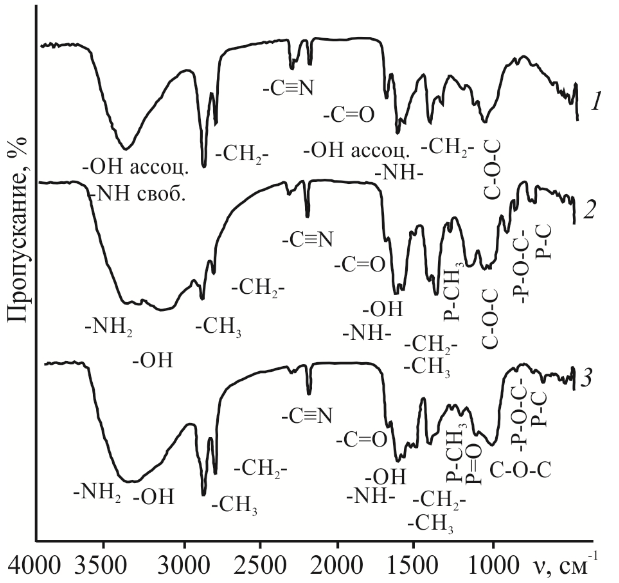


Рис. 2. ИК спектры ПАН волокон: 1 – ПАН волокно немодифицированное; 2,3 – ПАН волокно, модифицированное из ванн состава, % масс.: 2 – 20Т-2+2,5КР+2,5МО; 3 – 20ПВТ+2,5МО+2,5КР

Fig. 2. IR spectra of PAN fibres: 1 - unmodified PAN fibre; 2.3 - PAN fibre modified in the baths of the composition ,% wt .: 2 – 20T-2+2.5 KP+2.5 MO; 3 – 20 ПВТ+2.5 MO+2.5KP

Таблица 1

Оптические плотности (J) групп ПАН волокна

***Table 1.* Optical densities (J) of groups of PAN fibre**

Состав пропиточной ванны, % масс.	Оптическая плотность групп, усл. ед.		Соотношение, J(C=O)/J(CH₂)
	C=O	CH_2	
-	0,076	0,109	0,697
20 Т-2+2,5 МО+2,5 КР	0,046	0,333	0,137
20 ПВТ+2,5 МО+2,5 КР	0,032	0,135	0,233
20(Т-2+ПВТ)+2,5 МО+2,5 КР	0,019	0,079	0,243

Наличие химического взаимодействия компонентов ОГЗС с ПАН волокном, установленное методом ИК спектроскопии, подтверждается также расчетом коэффициента эффективности сорбционного взаимодействия ($Э_в$) ПАН волокна с ЗГ, характеризующего сохранение ЗГ на волокне после мокрой обработки, причем введение в модифицирующую ванну крахмала в качестве фиксирующего агента повышает этот показатель до 80% (табл. 2). Крахмал обладает способностью образовывать труднорастворимые в воде комплексы. Кроме того, КР является обволакивающим средством и может создавать защитный слой на поверхности ПАН волокна, который также будет предотвращать удаление ЗГ из структуры волокна при водных обработках.

Образцы модифицированных волокон не загораются при поджигании их на воздухе и при воздействии пламени обугливаются. Кислородный индекс модифицированных волокон повышается с 19,0 до 25,0-32,0% об. (табл. 2), а после водных обработок волокон, модифицированных из ванн состава 20 (Т-2+ПВТ)+2,5 КР+2,5 МО, КИ сохраняется и составляет 27,0% об.

Таблица 2

Влияние состава ванны на эффективность сорбционного взаимодействия ЗГ с ПАН волокном

***Table 2.* Effect of composition of the bath on the efficiency of sorption interaction of fire-retardants with the PAN fibre**

Состав пропиточной ванны, % масс.	$Э_в$, %	КИ, % об.	
		пропитка	промывка
-	-	19,0	
20 (Т-2+ПВТ)+2,5 КР	66 / 70	26,5 / 31,5	23,0 / 25,0
20 (Т-2+ПВТ)+2,5 МО	66 / 89	27,5 / 36,0	26,5 / 28,0
20 (Т-2+ПВТ)+2,5 МО+2,5 КР	80 / 83	32,0 / 40,5	27,0 / 28,5

Примечание: значения показателей для модифицированных ПАН волокон: в числителе – для кондиционных; в знаменателе – для свежесформованных волокон

Note: the values of the indicators for the modified PAN fibres: in the numerator - for fibres undergoing conditioning; the denominator - for newly formed fibres

Свежесформованное ПАН волокно, имеющее несформировавшуюся структуру и высокую пористость, обладает лучшей сорбционной способностью по сравнению с кондиционным волокном и способно к более глубокому взаимодействию с компонентами ОГЗС с образованием водородных и химических связей [5]. Анализ ИК спектров модифицированных свежесформованных волокон показал значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения связи С=О, а также наличие в спектрограмме волокна пиков колебаний, относящихся к колебаниям групп ЗГ и их сохранность в волокне, прошедшем стадию промывки.

Химизм взаимодействия компонентов ОГЗС со свежесформованным ПАН волокном аналогичен их взаимодействию с готовым ПАН волокном.

Для структуры свежесформованных ПАН волокон характерны развитая внутренняя поверхность, большое количество открытых пор, занимающих 50-60% объема. Сушка волокна приводит к усадке полимерного каркаса, при этом поры коллапсируются, и молекулы ЗГ сохраняются в структуре волокнистого материала, что, в свою очередь, повышает эффективность взаимодействия ЗГ с ПАН волокном и снижает горючесть волокон, даже подвергнутых мокрым обработкам (табл. 2).

Разработанные огнезащищенные ПАН волокна, имеют после промывок КИ > 27,0% об., что соответствует трудносгораемым материалам.

ВЫВОДЫ

Установлено химическое взаимодействие полиакрилонитрильного волокна с компонентами огнезамедлительной системы: в спектрах модифицированных волокон обнаружены полосы, соответствующие группам самих замедлителей горения; значительно уменьшаются полосы колебаний связи С=О (1736 $см^{-1}$) и появляется полоса при ~940 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связи Р-О-С, что свидетельствует о химическом взаимодействии между карбонильными группам полиакрилонитрильного сополимера и реакционноспособными группами замедлителей горения.

Расчетом коэффициента эффективности сорбционного взаимодействия подтверждено химическое взаимодействие компонентов огнезамедлительных систем с полиакрилонитрильным волокном и показана эффективность использования крахмала в качестве фиксирующего агента при модификации волокон.

Установлено влияние компонентов огнезамедлительных систем на показатели горючести модифицированных волокон. Кислородный индекс возрастает для модифицированных кондиционных волокон до 32,0% об. и модифицированных свежесформованных волокон до 40,5% об. с сохранением огнезащитных свойств после промывки волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гаранина О.А., Бардаш Н.А., Романкевич О.В.** Реакционная модификация волокнистых материалов. Киев: КНУТД. 2013. 159 с.
2. **Конкин А.А., Кудрявцев Г.И., Щетинин А.М., Дружинина Т.В., Мухин Б.А.** Термо-, жаростойкиеинегорючиеволокна. М.: Химия. 1978. 424 с.
3. **Копылов В.В., Новиков С.Н., Оксентьевич Л.А.** Полимерные материалы с пониженной горючестью. М: Химия. 1986. 224 с.
4. **Крылова Н.Н., Панова Л.Г., Артеменко С.Е.** *Хим. волокна*. 1998. № 4. С. 37-38.
5. **Бардаш Н.А., Гудзенко Н.В., Гаранина О.А., Романкевич О.В.** Исследование волокнистых материалов на основе ПАН после функционализации поверхности. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2013. №1. С. 243-247.
6. **Геллер А.А., Геллер Б.Э.** Физико-химические и технологические аспекты инклюдационного модифицирования химических волокон. *Хим. волокна*. 1990. № 3. С. 8-17.

REFERENCES

1. **Garanina O.A., Bardash N.A., Romankevich O.V.** The reaction modification of fibrous material. Kiev: KNUTD. 2013. 159 p. (in Russian).
2. **Konkin A.A., Kudryavtsev G.I., Shchetinin A.M., Druzhinina T.V., Mukhin B.A.** Thermo, heat-resistant and flame-retarding fibers. M.: Khimiya. 1978. 424 p. (in Russian).
3. **Kopylov V.V., Novikov S.N., Oksentevich L.A.** Polymeric materials with low flammability. M.: Khimiya. 1986. 224 p. (in Russian).
4. **Krylova N.N., Panova L.G., Artemenko S.E.** *Khim. Volokna*. 1998. N 4. P. 37-38 (in Russian).
5. **Bardash N. A., Gudzenko N.V., Garanina O. A., Romankevich O. V.** Investigation of fibrous materials based on the PAN after surface functionalization. *J. Khmelnytsky National University*. 2013. N 1. P. 243-247 (in Russian).
6. **Geller A.A., Geller B.E.** Physico-chemical and technological aspects of the inclusive modification of chemical fibres. *Khim. Volokna*. 1990. N 3. P. 8-17 (in Russian).

Поступила в редакцию 06.05.2016
Принята к опубликованию 13.07.2016

Received 06.05.2016
Accepted 13.07.2016

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5407

Для цитирования:
Арипбаева А.Е., Мырхалыков Ж.У., Койфман О.И., Базаров Ю.М., Степанов С.Г. Методика расчета и рационального проектирования армирующих каркасов напорных пожарных рукавов на основе синтетических нитей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 83–87.

For citation:
Aripbaeva A.E., Myrhalykov Zh.U., Bazarov Y.M., Stepnov S.G. Methods of calculating and rational design of reinforcing carcasses of tension firehoses on basis of synthetic fibers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2016. V. 59. N 10. P. 83–87.

УДК 677.024

А.Е. Арипбаева, Ж.У. Мырхалыков, О.И. Койфман, Ю.М. Базаров, С.Г. Степанов

Акерке Еркосаевна Арипбаева (🖂)

Кафедра технологии и проектирования текстильных материалов, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, просп. Тауке-Хана, 5, Шымкент, Казахстан, 160012
E-mail: akerke-1982@mail.ru (🖂)

Жумахан Умкемпирович Мырхалыков

Ректорат, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, просп. Тауке-Хана, 5, Шымкент, Казахстан, 160012
E-mail: rector@ukgu.kz

Оскар Иосифович Койфман, Юрий Михайлович Базаров

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, российская Федерация, 153000
E-mail: president@isuct.ru, poliamid@isuct.ru

Сергей Гаевич Степанов (🖂)

Кафедра наземных транспортных средств и технологических машин, Ивановский государственный политехнический университет, ул. 8 Марта, 20, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: step-sg@mail.ru (🖂)

МЕТОДИКА РАСЧЕТА И РАЦИОНАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ АРМИРУЮЩИХ КАРКАСОВ НАПОРНЫХ ПОЖАРНЫХ РУКАВОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ НИТЕЙ

Предложена методика расчета и рационального проектирования армирующих каркасов напорных пожарных рукавов на основе математического выражения, связывающего разрывное внутреннее гидравлическое давление в напорном пожарном рукаве с разрывной нагрузкой в уточной нити и рядом других параметров.

Ключевые слова: напорный пожарный рукав, армирующий каркас, полиэфирные нити, методика расчета и рационального проектирования

UDC 677.024

A.E. Aripbaeva, Zh.U. Myrhalykov, O.I. Koifman, Yu.M. Bazarov, S.G. Stepnov

Akerke E. Aripbaeva (✉)

Department of Technology and Design of Textile Materials, M. Auezov South-Kazakhstan State University, Tauke-Chana ave., 7, Chimkent, 160012, Kazakhstan
E-mail: akerke-1982@mail.ru (✉)

Zhumakhan U. Myrkhalykov

Department of Technology and Design of Textile Materials, M. Auezov South-Kazakhstan State University, Tauke-Chana ave., 7, Chimkent, 160012, Kazakhstan
E-mail: rector.ukgu.kz

Oscar I. Koifman, Yuriy M. Bazarov

Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetiev ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: president@isuct.ru, poliamid@isuct.ru

Sergey G. Stepanov (✉)

Department of Ground Vehicles and Technological Machines, Ivanovo State Polytechnic University, 8 March str., 20, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: step-sg@mail.ru (✉)

METHODS OF CALCULATING AND RATIONAL DESIGN OF REINFORCING CARCASSES OF TENSION FIREHOSES ON BASIS OF SYNTHETIC FIBERS

The method of calculation and rational design of reinforcing carcasses of pressure fire hoses (PFH) on the basis of a mathematical expression linking discontinuous internal hydraulic pressure in the tension firehoses with breaking load in the weft and a number of other parameters was proposed. The necessity of the development of this method, which provides a minimum flow in the manufacture of synthetic fibers at the production of reinforcing carcass, was substantiated. The proposed method of calculation and rational design of the hoses comprises the following steps: selection and definition of the initial data for the calculation of the strength of the reinforcing carcass of hose at the hydraulic impact; calculation of the internal rupture hydraulic pressure in the hose at the several variants of initial data by the mathematical expression; selection of the most rational variant of the calculation of the reinforcing carcass of hose in terms of minimization of costs of material fibers with mandatory compliance of the State Standard R 51049-97 requirements on the breaking pressure. On the base of the developed method patents were received for use in the hoses instead of polyester fibers, fibers of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE fibers), different from conventional fibers exceptionally with high strength and abrasion resistance. The use of the pressure fire hoses shows that the main reason for break at their exploitation is abrasive wear of the reinforcing carcass. In this regard, the use of UHMWPE fibers and fibers of polyamide 66 having a high resistance to abrasion can be considered as one of the most promising directions for the production of pressure fire hoses. Application of the developed method of calculation of strength and rational design of reinforcing carcass of hoses along with the use instead of traditional fibers, fibers of ultrahigh molecular weight polyethylene will lead to the creation of new competitive high-technical pressure fire hoses.

Key words: tension firehose, fabric reinforcing carcass, polyether fiber, calculation and rational design method

В [1] рассмотрены физико-химические, физико-механические свойства синтетических нитей различного состава для армирующего каркаса напорных пожарных рукавов (НПР), назначение и устройство последних, проведен краткий анализ публикаций по их прочностному расчету при гидравлическом воздействии и обозначены достижения в области расчета и проектирования армирующих каркасов рукавов. Там же упоминается о разработанной методике прочностного расчета и рационального проектирования армирующих каркасов НПР при гидравлическом воздействии. Необходимость разработки методики расчета и рационального проектирования НПР, обеспечивающей минимальный расход синтетических нитей при изготовлении армирующего каркаса, заключается в следующем.

Для всех НПР вводятся минимальные значения по разрывным давлениям [2]. Нами проанализированы требования по минимальным значениям разрывных давлений в рукавах, рассчитанных на рабочее давление 1,6 МПа [2], и фактические экспериментальные разрывные давления по данным Всероссийского научно-исследовательского института противопожарной обороны (ВНИИПО) МЧС РФ (г. Балашиха) в латексированных НПР производства ПО «БЕРЕГ», рассчитанных на такое же разрывное давление. Превышение экспериментальных значений над минимальными требованиями [2] составляет 8,3%; 14,3%; 20,0%; 22,9%; 48,6% соответственно для рукавов диаметров 150 мм; 89 мм; 77 мм; 66 мм; 51 мм. С одной стороны, превышение экспериментальных значений разрывных давлений над минимальными требованиями [2] обеспечивает дополнительный запас прочности НПР при гидравлическом воздействии, что само по себе положительно. С другой стороны, эти данные (особенно для рукавов диаметром 77 мм, 66 мм, 51 мм) свидетельствуют о существенном перерасходе синтетических нитей, из которых изготовлен армирующий каркас, что сказывается на существенном удорожании НПР и увеличении его массы. Последнее подтверждает необходимость разработки методики рационального проектирования НПР, обеспечивающей минимальный расход синтетических нитей при производстве армирующего каркаса с обязательным соблюдением требований [2] по разрывному давлению.

В основу разработанной методики расчета и рационального проектирования НПР заложено новое математическое выражение, связывающее разрывное внутреннее гидравлическое давление

$$p_{разр}=\frac{2N_{разр}L_o}{R\left\{L_y(2L_o-\beta_o d_o)+L_o\left[2\left(L_y^2+(d_o\eta_{OB}+d_y\eta_{YB})^2\right)^{\frac{1}{2}}+\frac{0{,}212\cdot L_y^2(d_o\eta_{OB}+d_y\eta_{YB})^2}{\left(L_y^2+(d_o\eta_{OB}+d_y\eta_{YB})^2\right)^{\frac{3}{2}}}-\beta_y d_y\right]\right\}}, \quad (1)$$

$p_{разр.}$ в пожарном рукаве с разрывной нагрузкой $N_{разр}$ в уточной нити и рядом других параметров:
где R – радиус пожарного рукава; L_o, L_y – геометрические плотности соответственно по основе и утку армирующего каркаса НПР; d_0, d_y, η_{OB}, η_{yB} – соответственно диаметры нитей основы и утка армирующего каркаса НПР и коэффициенты вертикального смятия нитей; β_0, β_V – коэффициенты, характеризующие длины зон контакта между нитями в каркасе рукава в долях диаметров нитей основы и утка.

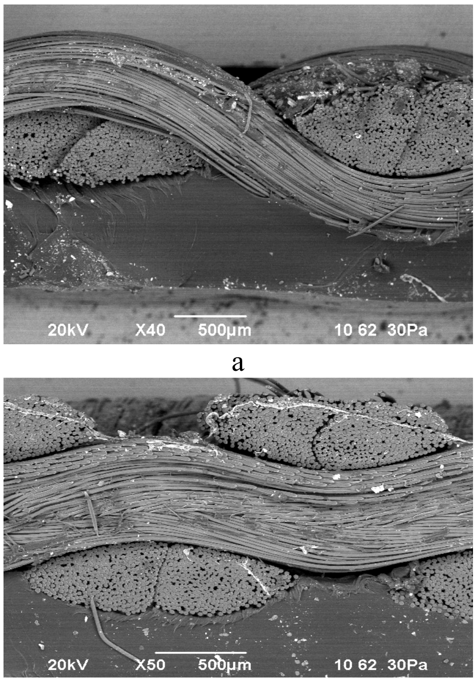
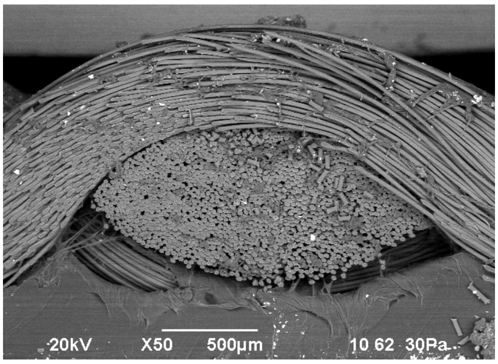
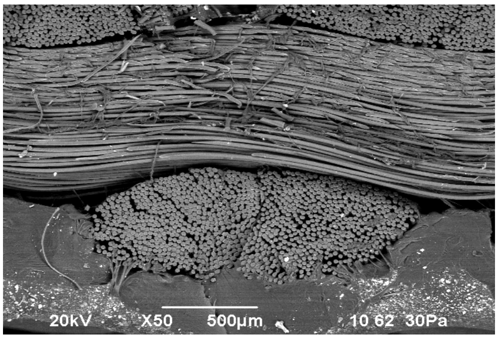


Рис. 1. Фотографии зон контакта между лавсановыми нитями в армирующем каркасе напорного пожарного рукава диаметра 66 мм при разрезе вдоль: а – основной нити при 40 - кратном увеличении; б – уточной нити при 50 - кратном увеличении
Fig. 1. Photos of contact zones between dacron fibers in the reinforcing carcass of tension firehose with diameter of 66 mm and a section along: а – the main fiber at magnification of 40; б – the weft fiber at magnification of 50

Для расчета по представленному математическому выражению разрывного внутреннего гидравлического давления в латексированных НПР различных диаметров производства ПО «БЕРЕГ» по разрывной нагрузке уточной нити, а также для подтверждения его достоверности, нами были определены необходимые исходные данные. В НПР этого производителя используются как по основе, так и по утку полиэфирные нити различной линейной плотности.



а



б

Рис. 2. Фотографии зон контакта между лавсановыми нитями в армирующем каркасе напорного пожарного рукава диаметра 77 мм при 50 - кратном увеличении при разрезе вдоль: а – основной нити; б – уточной нити

Fig. 2. Photos of contact zones between dacron fibers in the reinforcing carcass of tension firehose with diameter of 77 mm and magnification of 50 at section along: a – the main fiber; б – the weft fiber

Диаметры основных d_0 и уточных d_y нитей принимались на основе данных производителя рукавов, геометрические плотности по основе L_0 и утку L_y определялись путем замеров в рукавах, значения разрывных усилий уточных нитей $N_{разр}$ армирующих каркасов рукавов были определены по результатам испытаний на разрыв на разрывной машине РМИ-250.

Длины дуг контакта между нитями, величины коэффициентов вертикального смятия нитей основы η_{OB} и утка η_{yB} определялись на основе исследования зон контакта между нитями в рукавах различных диаметров при их разрезе. При этом использовался растровый электронный микроскоп JSM-6490LV, позволяющий исследовать микроструктуру и провести анализ поверхности различных материалов. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием методов математической статистики. На рис. 1, 2 в качестве примера представлены фотографии зон контакта между нитями при 40 и 50-кратном увеличении.

Расхождение между экспериментальными значениями разрывных давлений в латексированных напорных пожарных рукавах производства ПО «БЕРЕГ», полученных в лаборатории Всероссийского научно-исследовательского института противопожарной обороны (ВНИИПО) МЧС РФ (г. Балашиха, Московская обл.) и расчетными значениями разрывных давлений в тех же рукавах по математическому выражению (1) не превышает 3%, что подтверждает достоверность представленного математического выражения для прочностного расчета НПР при гидравлическом воздействии.

Разработанная методика расчета и рационального проектирования НПР включает следующие этапы (рис. 3).

Выбор и определение исходных данных для прочностного расчета армирующего каркаса НПР при гидравлическом воздействии

⇓

Расчет по математическому выражению (1) разрывного внутреннего гидравлического давления $p_{разр.}$ в НПР при нескольких вариантах исходных данных

⇓

Выбор наиболее рационального варианта расчета армирующего каркаса НПР с точки зрения минимизации затрат на материал нитей при обязательном соблюдении требования ГОСТа Р 51049-97 по разрывному давлению

Рис. 3. Основные этапы методики расчета и рационального проектирования напорного пожарного рукава

Fig. 3. The main steps of calculation and rational design of tension firehose

На основе методики расчета и рационального проектирования НПР получены патенты на использование в напорных пожарных рукавах вместо полиэфирных нитей из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ-нитей), отличающихся от традиционных исключительно высокой прочностью и сопротивляемостью абразивному истиранию [3, 4]. Практика использования НПР показывает, что основной причиной их разрыва при эксплуатации является абразивный износ армирующего каркаса. Мы считаем использование СВМПЭ-нитей и нитей из полиамида 66, обладающих высокой сопротивляемостью абразивному износу, одним из перспективных направлений для изготовления НПР.

Прочностной расчет и подбор рациональных параметров армирующего каркаса новых НПР из этих нитей может быть выполнен на основе разработанной методики.

Таким образом, разработана методика, позволяющая выполнить прочностной расчет и подобрать рациональные параметры армирующего каркаса НПР из синтетических нитей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Арипбаева А.Е., Мырхалыков Ж.У., Базаров Ю.М., Степанов С.Г.** Перспективное направление в области расчета и проектирования армирующих каркасов напроных пожарных рукавов на основе синтетических нитей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 92-95.
2. ГОСТ Р 51049-97. Техника пожарная. Рукава пожарные напорные. Общие технические требования. Методы испытания.
3. **Степанов О.С., Чистобородов Г.И., Шомов П.А.** Патент РФ № 130859. 2013.
4. **Степанов О.С., Степанов С.Г., Шомов П.А.** Патент РФ № 140574. 2013.

REFERENCES

1. **Aripbaeva A.E., Myrkhalykov Zh.U., Bazarov Yu.M., Stepanov S.G.** Perspective direction in the field of calculation and design of reinforcing carcasses of pressure fire hoses on the base of synthetic fibres. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2016. V. 59. N 7. P. 92-95 (in Russian).
2. RF State Standard P 51049-97. Fire engineering. Pressure fire hoses. General technical requirements. Test methods.(in Russian).
3. **Stepanov O.S., Chistoborodov G.I., Shomov P.A.** RF Patent N 130859. 2013 (in Russian).
4. **Stepanov O.S., Stepanov S.G., Shomov P.A.** RF Patent N 140574. 2013 (in Russian).

Поступила в редакцию 12.05.2016
Принята к опубликованию 28.06.2016

Received 12.05.2016
Accepted 28.06.2016

Т 59 (10) ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ.
Серия **«ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»** 2016

Т 59 (10) IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY
KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA 2016

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5376

Для цитирования:
Вишневая Ю.С., Попова Л.Ф., Попов С.С. Пространственно-временная динамика содержания углеводородов нефтепродуктов в почвах селитебного ландшафта г. Архангельска. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 88–94.

For citation:
Vishnevaya Yu.S., Popova L.F., Popov S.S. Spatio-temporal dynamics of content of petroleum products hydrocarbons in soils of urban landscape of Arkhangelsk. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2016. V. 59. N 10. P. 88–94.

УДК 550.423+504.064.2

Ю.С. Вишневая, Л.Ф. Попова, С.С. Попов

Людмила Федоровна Попова, Сергей Сергеевич Попов

Кафедра химии и химической экологии, высшая школа естественных наук и технологий, Северный (арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002, Российская Федерация
E-mail: ludap9857@mail.ru, sergey.sergeevich20@gmail.com

Юлия Сергеевна Вишневая (✉)

Кафедра ботаники, общей экологии и природопользования, высшая школа естественных наук и технологий, Северный (арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002, Российская Федерация
E-mail: ujka23@yandex.ru (✉)

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ДИНАМИКА СОДЕРЖИНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВАХ СЕЛИТЕБНОГО ЛАНДШАФТА г. АРХАНГЕЛЬСКА

В статье проанализирована пространственно-временная динамика содержания углеводородов нефтепродуктов в почвах селитебного ландшафта г. Архангельска. Установлено, что наибольшее содержание НП в почвах отмечено в летний и осенний периоды, наименьшее – в весенний период. Такая сезонная динамика может быть обусловлена сезонными климатическими изменениями, промывным водным режимом исследуемых почв, фракционным составом углеводородов НП. При этом для почв г. Архангельска характерно как поверхностное, так и профильное загрязнение НП, однако накопление их происходит преимущественно в поверхностном слое.

Ключевые слова: углеводороды нефтепродуктов, почва, селитебный ландшафт

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

UDC 550.423+504.064.2

Yu.S. Vishnevaya, L.F. Popova, S.S. Popov

Liudmila F. Popova, Sergeiy S. Popov

Department of Chemistry and Chemical Ecology, High School of Natural Sciences and Technology, Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Embankment of the Northern Dvina str., 17, Arkhangelsk, 163002, Russia
E-mail: ludap9857@mail.ru, Sergey.sergeevich20@gmail.com

Yuliya S. Vishnevaya (✉)

Department of Botany, General Ecology and Environmental Sciences, High school of Natural Sciences and Technology, Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Embankment of the Northern Dvina str., 17, Arkhangelsk, 163002, Russia
E-mail: ujka23@yandex.ru (✉)

SPATIO-TEMPORAL DYNAMICS OF CONTENT OF PETROLEUM PRODUCTS HYDROCARBONS IN SOILS OF URBAN LANDSCAPE OF ARKHANGELSK

Petroleum hydrocarbons occupy a special place among priority pollutants. The pollution of urban soils by petroleum hydrocarbons is the inevitable result of the use of auto transport and heat-and-power enterprises activity. Contact with the soil petroleum hydrocarbons causes a change in their physical, chemical and biological properties, disrupting the flow of natural biochemical processes. The article analyzes the spatio-temporal dynamics petroleum hydrocarbons content in soils of urban zone of the city of Arkhangelsk. As the object of study different types of soil (replantozem, urbanozem and kulturozem) in urban zone of the city of Arkhangelsk were chosen. Soil samples were selected on the 15 sampling areas in spring, summer and autumn of 2014. Petroleum hydrocarbons content in selected soil samples was evaluated by fluorimetric method on the analyzer "Fluorat-02". The evaluation of the degree of contamination of soils by petroleum hydrocarbons has been assessed. It was found that soils in urban zone of the city of Arkhangelsk have a high pollution degree by petroleum hydrocarbons. Average content of petroleum hydrocarbons in the soils of the city of Arkhangelsk ranges from 466.20 to 1342.2 mg / kg and depends on the time of year.The analysis of experimental data showed the highest content of petroleum hydrocarbons in the soils is observed in summer and autumn, the smallest - in the spring. This seasonal dynamics maybe cause with seasonal climatic changes, washing water regime of investigated soils, fractional compounds of petroleum hydrocarbons. At the same time, Arkhangelsk's soils are characterized surface and profile contaminations by petroleum hydrocarbons, but the accumulation of the NP occurs mainly in the surface layer. Accumulation capacity of the different types of soils decreases in the series: replantozem →urbanozem → kulturozem.

Key words: petroleum products hydrocarbons, soil, urban landscape

ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения компонентов окружающей среды углеводородами нефтепродуктов актуальна не только для нефтедобывающих районов России, но и для городов [1, 2, 3].

Загрязнение городских почв НП является неизбежным последствием использования автотранспорта и деятельности предприятий теплоэнергетики. Продукты неполного сгорания топлива аэрогенным путем воздействуют на компоненты урбоэкосистемы: приземный слой атмосферы – человек, растение – почва. Происходит и точечное загрязнение почвенно-растительного покрова углеводородами бензина, дизельного топлива, моторного масла вследствие технических неисправностей автотранспорта, ведущих к утечке горюче-смазочных материалов. Загрязнение городской среды нефтепродуктами носит долговременный характер и может выйти за рамки локального воздействия, что первоначально приводит к изменению структурных и функциональных особенностей урбоэкосистем, а в дальнейшем к их неустойчивости [4]. Особенно опасно химическое загрязнение почвенного покрова, в том числе нефтепродуктами, в условиях Крайнего Севера в связи с низкой ассимиляционной способностью экосистемы [5, 6].

Основными источниками НП в селитебном ландшафте г. Архангельска являются автомобильный транспорт, автомобильные заправочные станции, дорожные покрытия, несанкционированные автостоянки, места для мойки и ремонта автотранспорта. За пятилетний период (2009-2013 г.) вклад автотранспорта в суммарные выбросы загрязняющих веществ увеличился с 35,4% в 2009 г. до 64,9% в 2013 г. [7]. Кроме того, ежегодно в г. Архангельске наблюдается рост парка автотранспорта. По данным УГИБДД УМВД России по Архангельской области на 01 января 2014 г. в г. Архангельске зарегистрировано 116166 шт. транспортных средств, что на 16902 шт. (17,0%) больше, чем в предыдущем году и на 38498 шт. (33,1%) больше, чем в 2009 г. [8].

Автотранспорт является источником оксидов углерода (CO_x), азота (NO_x), серы (SO_x), углеводородов, альдегидов, бенз(а)пирена и сажи. Загрязняющие вещества выхлопных газов, в том числе нефтепродукты, имеют тенденцию к ассимиляции в газообразной фазе почв. Так легкие фракции жидких нефтяных углеводородов бензина, дизельного топлива и моторного масла при физико-химическом разрушении, дегазации и ультрафиолетовой деструкции ассимилируются, а тяжелые фракции – аккумулируются в почве [9].

Источником углеводородов НП является и асфальт. В результате нагрева, истирания асфальта происходит загрязнение атмосферы и прилегающего к автодорогам почвенно-растительного покрова углеводородами нефтяного происхождения.

В связи с этим, загрязнение почвенного покрова города НП является неизбежным. Попадание нефтепродуктов в почвы вызывает изменение их физических, химических и биологических свойств, нарушая протекание естественных биохимических процессов.

Временная и пространственная динамика аккумуляции и миграции нефтепродуктов (НП) определяется как их химическим составом, так и физико-химическими особенностями самих почв.

Легкие фракции НП обладают наибольшей проникающей способностью и способностью к испарению; затягиваются капиллярными силами на глубину до 1,0 м. Тяжелые фракции НП проникают не глубже 12 см. При нормальной температуре это твердые аморфные вещества, которые сорбируются из раствора почвенными частицами верхнего слоя. Они склеиваются, застывают и образуют твердую корку, которая не может быть ликвидирована естественным путем.

Процессы аккумуляции и миграции НП связаны также с проницаемостью грунта, его гранулометрическим и вещественным составами, типами почв и городского ландшафта, положением зеркала грунтовых вод, водным режимом почв и абиотическими факторами среды. Чем крупнее частицы почвы, тем легче нефть и НП проходят в ее нижние слои. От структуры почвы зависит и степень аэрации почвы, а, следовательно, интенсивность испарения, окисления нефти и НП. Влажная почва отталкивает гидрофобные нефть и НП, препятствуя их впитыванию [10, 11].

Целью данного исследования является изучение пространственно-временной динамики содержания углеводородов нефтепродуктов в почвах селитебного ландшафта г. Архангельска.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изучения сезонной динамики в качестве объекта исследования были выбраны различные типы почв (реплантоземы, урбаноземы и культуроземы) селитебного ландшафта г. Архангельска. В связи с тем, что опесчаненность является характерной чертой почв города [12], для исследования были выбраны почвы легкого (песчаные) гранулометрического состава. Пробы почв отбирались весной, летом и осенью 2014 года из слоев 0-10 см и 10-20 см (таблица). Их описание проводили согласно общепринятых методик с учетом рекомендаций по изучению городских почв [13, 14].

На территории селитебного ландшафта г. Архангельска было заложено 15 пробных площадей (ПП). Отбор, хранение и транспортировка проб почв проводились согласно ГОСТ 17.4.3.01-83. Определение массовой доли НП в почвах проводили флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» согласно ПНД Ф 16.1.21 – 98.

В связи с тем, что ПДК нефти и НП в почве не установлена, а ОДК нефти и НП в почве не может быть единым для всех типов почв и природных зон, оценку степени загрязнения почв г. Архангельска НП проводили по шкале разработанной для г. Архангельска [11, 15]:

< 5 мг/кг – незагрязненные почвы;

5 – 100 мг/кг – слабозагрязненные почвы;

101 – 500 мг/кг – среднезагрязненные почвы;

> 500 мг/кг – сильнозагрязненные почвы.

Результаты химического анализа почв селитебного ландшафта г. Архангельска приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среднее содержание углеводородов нефтепродуктов в почвах г. Архангельска в зависимости от времени года колеблется от 466,20 до 1342,2 мг/кг. Максимальное среднее содержание НП в почвах наблюдается в летний, минимальное – в весенний период. Накопление углеводородов НП в почвах города в летний период, скорее всего, связано с увеличением транспортной нагрузки и износа асфальта.

Таблица

Содержание НП в различных типах почв селитебной зоны г. Архангельска
***Table.*The contents of the NP in different types of soils of urban zone of the city of Arkhangelsk**

№ п/п	Тип почвы	Глубина отбора, см	Содержание НП, мг/кг		
			Весна	Лето	Осень
1	Реплантозем	0-10	570±200	2356±825	1656±580
		10-20	472±165	445±156	1033±361
2	Культурозем реконструированный	0-10	67±30	179±81	184±64
		10-20	53±24	23±10	80±36
3	Реплантозем	0-10	640±224	1663±582	1700±595
		10-20	555±194	1191±417	1594±558
4	Реплантозам	0-10	670±235	318±111	2531±886
		10-20	625±219	358±125	2100±735
5	Реплантозем	0-10	460±161	221±99	480±168
		10-20	314±110	438±153	613±214
6	Реплантозем	0-10	670±235	3400±1190	2156±755
		10-20	412±144	2956±1035	2813±984
7	Урбанозем реконструированный	0-10	670±235	2313±809	911±319
		10-20	499±175	940±329	888±310
8	Реплантозем	0-10	343±120	3794±1328	265±93
		10-20	209±94	4788±1676	623±218
9	Реплантозем	0-10	315±110	1163±407	1663±582
		10-20	496±174	823±288	172±604
10	Реплантозем	0-10	590±207	1944±680	785±275
		10-20	540±189	810±284	765±268
11	Реплантозем	0-10	515±180	1088±381	906±317
		10-20	510±179	815±285	419±147
12	Урбанозем реконструированный	0-10	330±116	505±177	345±121
		10-20	312±109	505±177	485±170
13	Реплантозем	0-10	560±196	3400±1190	3113±1089
		10-20	730±256	1175±411	1819±637
14	Реплантозем	0-10	545±191	1016±356	936±328
		10-20	595±208	865±303	605±212
15	Реплантозем	0-10	575±201	615±215	176±79
		10-20	145±65	164±74	102±46

В связи с тем, что почвы имеют легкий гранулометрический состав, не способствующий аккумулированию углеводородов НП, осенью, с приходом дождей, вследствие вымывания происходит незначительное уменьшение среднего содержания НП в почвах (1115,6 мг/кг). Весной с талыми водами снега происходит их дальнейшее просачивание в нижние слои, в связи с этим в весенних пробах наблюдается самое низкое содержание НП. Исключение составляют четыре ПП (№ 2, 3, 12, 15), где обнаружено отклонение от данной закономерности: от весны к осени в почвах этих ПП происходит постепенное накопление углеводородов НП, и максимальные их концентрации наблюдаются в осенний период. Для объяснения данной закономерности, кроме гранулометрического состава, требуется информация по другим агрохимическим показателям почв.

При этом на долю сильнозагрязненных почв приходится 60% ПП (весной) и 73% (летом, осенью), тогда как 33% ПП (весной) и 27% (летом, осенью) имеют среднюю степень загрязнения нефтепродуктами, и лишь 7% – слабую в весенний период. То есть степень загрязнения почвенного покрова НП от весны к осени увеличивается. Высокая степень загрязнения почв селитебного ландшафта объясняется расположением ПП в непосредственной близости от автодорожных полотен с постоянной транспортной нагрузкой. Выбросы углеводородов НП, утечка НП при неисправностях автотранспорта, попадание твердых частиц, ливневых вод, содержащих углеводороды НП, с асфальта, замасленной пыли с растительности и с ее опадом обеспечивают подобную степень загрязнения почв селитебного ландшафта НП.

Из проанализированных почв только одна может быть отнесена к категории загрязнения «слабозагрязненная» − почва с ПП 2, отобранная в весенний период. Скорее всего, это связано с ее отличным от других ПП местоположением, она находится в парке. Древесная растительность выполняет защитную функцию, препятствуя загрязнению почвенного покрова нефтепродуктами.

Среднее содержание углеводородов НП в разных типах почв селитебного ландшафта Архангельска, а значит и аккумуляционная способность этих почв, уменьшается в ряду: реплантоземы → урбаноземы → культуроземы (рис. 1).

Полученная закономерность согласуется с данными других авторов [11, 16]. Повышенная степень загрязненности НП реплантоземов, в отличие от культуроземов и урбаноземов, объясняется подавленностью микробиологических процессов в деструкции нефтяных углеводородов из-за несформировавшегося агрохимического комплекса. Кроме того, благоприятный водно-воздушный режим культуроземов и урбаноземов способствует развитию микроорганизмов, для которых нефтяные углеводороды являются питательным субстратом, что и уменьшает содержание НП в почве [11].

Для экологической оценки загрязнения почв важно исследование не только аккумуляции НП, но и миграции их по почвенному профилю. Почвы легкого гранулометрического состава имеют высокую эффективную пористость. Это должно способствовать миграции поллютантов в вертикальном профиле почв. Однако в отношении НП этого не происходит, они накапливаются в верхнем почвенном слое (рис. 2).

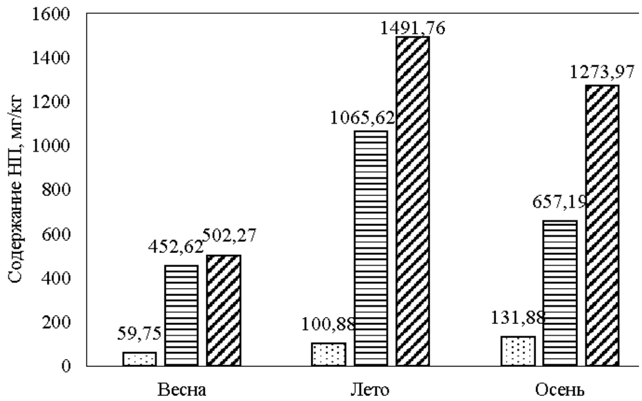


Рис. 1. Зависимость среднего содержания НП в различных типах (⬚ – культурозем, ▨ – урбанозем, ☰ – реплантозем) почв от времени года
Fig. 1. The dependence of the average NP content in different types of (⬚ – cultures, ▨ – urbanozem, ☰ – replantozem) soils on the season

Это прежде всего обусловлено их непосредственным поступлением от утечек горюче-смазочных материалов, твердых частиц и ливневых вод с асфальта, содержащих углеводороды НП, с замасленной пылью с растительности и с ее опадом; при аэротехногенном поступлении углеводородов НП от выбросов автотранспорта и связывании их с гумусовыми веществами почв [11].

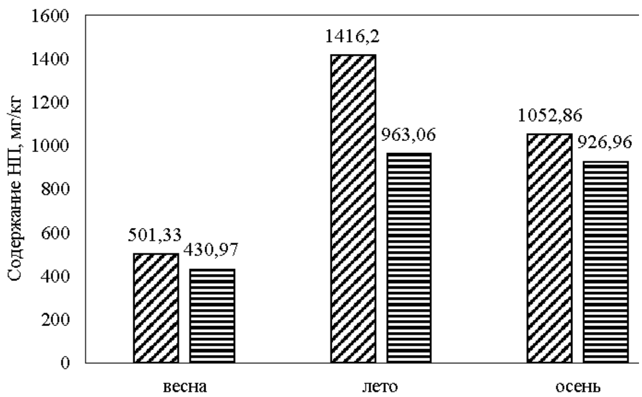


Рис. 2. Изменение среднего содержания НП в толще почвы (▨ – слой 0-10 см, ☰ – слой 10-20 см) г. Архангельска в различное время года
Fig. 2. Change in the average content of NP in the soil thickness (▨ – a layer of 0-10 cm, ☰ – 10-20 cm layer) in Arkhangelsk at different seasons

Однако со временем может происходит миграция углеводородов НП из верхних органогенных в нижележащие минеральные горизонты и загрязнение более глубоких слоев почвы. На некоторых исследуемых ПП (например, № 9 и 13 весной) концентрация НП в нижележащем слое превысила их концентрацию в поверхностном. В верхних гумусированных слоях аккумулируются высокомолекулярные соединения. Легкие углеводороды проникают в нижележащие слои, где могут находиться в неизменном виде длительное время. В результате миграции в почве может наблюдаться послойное фракционирование нефти – «хроматографический эффект» [10].

ВЫВОДЫ

Таким образом, почвы селитебной зоны г. Архангельска в целом имеют высокую степень загрязнения НП, которая объясняется, с одной стороны, местом расположения ПП (в непосредственной близости от дорог), где движение автотранспорта обеспечивает постоянное поступление углеводородов НП в примыкающие к ним территории. С другой стороны, все ПП расположены в черте города, где на загрязнение почв могут оказывать влияние дополнительные источники НП: автозаправки и железнодорожный транспорт, предприятия теплоэнергетики, использующие углеводородное топливо (мазут, уголь).

По отношению к НП аккумулятивная способность различных типов почв уменьшается в ряду: реплантоземы – урбаноземы – культуроземы.

При выявлении особенностей пространственной аккумуляции и миграции углеводородов НП в почвенном покрове селитебного ландшафта г. Архангельска установлена зависимость временной (сезонной) динамики данных процессов в почве от абиотических факторов (рис. 2). Содержание НП минимально в весенний период, максимально в летний (увеличивается транспортная нагрузка и износ дорожного полотна). Со временем происходит просачивание углеводородов НП вниз по почвенному профилю, что приводит к уменьшению содержания НП в почвенном покрове в осенний период по сравнению с летом. Это может быть связано с промывным водным режимом исследуемых почв (для осени характерно увеличение количества осадков) и фракционным составом углеводородов НП. Однако данное предположение требует дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Агбалян Е.В.** Состояние окружающей среды в Арктике. *Усп. современ. естествозн., экология и здоровье населения*. 2011. №4. С. 74-76.
2. **Галинуров А.М.** Миграция нефтяных углеводородов в профиле прирусловых пойменных почв. *Вестн. башкир. ун-та*. 2011. Т. 16. № 1. С. 47-52.
3. **Губайдуллин М.Г.** Экологический мониторинг нефтегазодобывающих объектов. Архангельск: Изд-воАГТУ. 2006. 184 с.
4. **Денисов В.В.** Экология города.М.: ИКЦ «МарТ», Ростов- на-Дону: Издательский центр «МарТ». 2008. 832 с.
5. **Другов Ю.С., Родин А.А.** Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. С.-Пб.: Анатолия. 2000. 250 с.
6. Ежегодник «Состояние загрязнения атмосферы в городах на территории деятельности Северного УГМС за 2009, 2010, 2011, 2012, 2013 гг.»: Сб. Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет). СеверноеУГМС. Архангельск. 2007, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014.
7. **Михайлова А.А., Попова Л.Ф.** *Экология урбанизир. территорий***.** 2011. № 1.С. 47-52.
8. **Михайлова А.А.** Эколого-биологические особенности и подходы к нормированию загрязнения нефтепродуктами городской среды Архангельска. Том 1. Дис. … к.б.н. Архангельск. 2014. 158 с.
9. **Наквасина Е.Н.** Агрохимические свойства почв: учебн. пособие. Архангельск: Арханг. гос. техн. ун-т. 2009. 101 с.

REFERENCES

1. **Agbalyan E.V.** State of the environment in the Arctic.*Usp. sovremen. estestvozn. ekologiya i zdorov'e naseleniya*. 2011. N 4. P. 74-76 (in Russian).
2. **Galinurov A.M.** Migration of petroleum hydrocarbons in the profile of riverine floodplain soils. *Vestn. bashkir. un-ta.* 2011.V. 16. N 1. P. 47-52 (in Russian).
3. **Gubaiydullin M.G.** Environmental monitoring of oil and gas facilities: studies. Arhangel'sk: AGTU Publ. 2006. 184 p. (in Russian).
4. **Denisov V.V.** City ecology. M.: IKC «MarT» Publ. 2008. 832 p. (in Russian).
5. **Drugov Yu.S., Rodin A.A.** Environmental analyzes for oil spills and oil products. SPb.: Anatoliya. 2000. 250 p. (in Russian).
6. Yearbook "The state of air pollution in the cities of the North UGMS for 2009, 2010, 2011, 2012, 2013." Arhangel'sk, Severnoe UGMS Publ., 2007, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014. (in Russian).
7. **Mikhaiylova A.A., Popova L.F.** *Ekologiya urbanizir. territoriy*. 2011. N 1. P. 47-52 (in Russian).
8. **Mikhaiylova A.A.** Ecologo-biological features and approaches to rationing of oil pollution in environment of Arkhangelsk city. Tom 1. Dissertation for doctor degree on biological sciences. Arhangel'sk. 2014. 158 p. (in Russian).
9. **Nakvasina E.N.** Agrochemical properties of soils. Arhangel'sk: AGTU Publ. 2009. 101 p. (in Russian).
10. **Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Lozanovskaya I.N.** Ecology and protection of the biosphere at chemical pollution. M.: Vyssh. shk. 2002. 334 p. (in Russian).

10. **Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н.** Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высш. шк. 2002. 334 с.
11. **Попова Л.Ф.** Комплексная эколого-химическая оценка и нормирование качества почвенно-растительного покрова городских экосистем (на примере Архангельска). Дис. …д.б.н. Архангельск. 2015. 396 с.
12. **Попова Л.Ф., Михайлова А.А., Труфанова Н.Е.** Экологические проблемы человечества: сборник материалов II Международной научно-практической конференции. М.: Рос. гос. аграр. заоч. ун-т. 2009. С. 56.
13. Состояние и охрана окружающей среды Архангельской области за 2009, 2010, 2011, 2012, 2013 гг. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: http://old.dvinaland.ru/ecology/monitoring/ (дата обращения: 15.01.2016);
14. **Строгонова М.Н., Агаркова М.Н.** Городские почвы: опыт изучения и систематики (на примере почв юго-западной части Москвы). *Почвоведение*. 1992. № 7. С. 16-24.
15. **Строгонова М.Н.** Почва, город и экология. Тезисы докладов II общества почвоведов. Книга 1. С-Пб.: ВНИИЦлесресурсы. 1996. С. 46-47.
16. **Nikitina M., Popova L., Korobitcina J., Efremova O., Trofimova A., Nakvasina E., Volkov A.** Environmental Status of the Arctic Soils. *J. Elementology*. 2015. N 20(3). P. 643-651. / URL: http://jsite.uwm.edu.pl/articles/view/743/ (дата обращения 05.03.2016).

11. **Popova L.F.** Integrated ecological and chemical assessment and valuation of the quality of soil and vegetation cover of urban ecosystems (on the example of Arkhangelsk). Dissertation for doctor degree on biological sciences. Arhangel'sk. 2015. 396 p. (In Russian).
12. **Popova L.F., Mikhaiylova A.A., Trufanova N.E.** Ecological problems of humanity. Proccedings of II Int. Sci. Pract. Coference. M.: Ros. gos. agrar. zaoch. Un-t. 2009. P. 56 (in Russian).
13. State of the environment of the Arkhangelsk region in 2009, 2010, 2011, 2012, 2013. Available at: http://old.dvinaland.ru/ecology/monitoring/ (accessed 15 January 2016).
14. **Strogonova M.N., Agarkova M.N.** Urban soil: the experience of the study and taxonomy (for example, soil southwestern part of Moscow). *Pochvovedenie*.1992. N 7. P. 16-24 (in Russian).
15. **Strogonova M.N.** The soil, the city and the environment. Presentations of II society of soil scientists. Book 1. SPb.: VNIIC lesresursy. 1996. P. 46-47 (in Russian).
16. **Nikitina M., Popova L., Korobitcina J., Efremova O., Trofimova A., Nakvasina E., Volkov A.** Environmental Status of the Arctic Soils. *J. Elementology*. 2015. N 20(3). P. 643-651 / URL: http://jsite.uwm.edu.pl/articles/view/743/ (data of address- 05.03.2016).

Поступила в редакцию 15.04.2016
Принята к опубликованию 25.05.2016

Received 15.04.2016
Accepted 25.05.2016

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 10

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5430

Для цитирования:
Бабаев Е.Р., Мовсумзаде Э.М., Маммадова П.Ш., Эйвазова И.М. Фитоэкстракция тяжелых металлов из почв Апшеронского полуострова, загрязненных нефтью. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 95–99.
For citation:
Babayev E.R., Movsumzade E.M., Mammadova P.Sh., Eyvazova I.M. Phytoextraction of heavy metals from oil contaminated soils of the Apsheron peninsula. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2016. V. 59. N 10. P. 95–99.

УДК 631.41

Е.Р. Бабаев, Э.М. Мовсумзаде, П.Ш. Маммадова, И.М. Эйвазова

Эльбей Расим оглы Бабаев (✉)

Лаборатория защитных присадок, Институт химии присадок им. акад. А.М. Кулиева НАН Азербайджана, Беюкшорское шоссе, квартал 2062, Баку, Az1029, Респ. Азербайджан
e-mail: elbeibabaev@yahoo.de (✉)

Эльдар Мирсамедович Мовсумзаде

Кафедра общей и аналитической химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, респ. Башкортостан, Российская Федерация, 453203
E-mail: eldarmm@yahoo.com

Первин Шамхал кызы Маммадова

Лаборатория присадок к смазочно-охлаждающим жидкостям, Институт химии присадок им. акад. А.М. Кулиева НАН Азербайджана, Беюкшорское шоссе, квартал 2062, Баку, Az1029, Респ. Азербайджан
e-mail: pervinmammadova@mail.ru

Ирада Малик кызы Эйвазова

Лаборатория присадок к топливам, Институт химии присадок им. акад. А.М. Кулиева НАН Азербайджана, Беюкшорское шоссе, квартал 2062, Баку, Az1029, Респ. Азербайджан
e-mail: irada.eyvazova@gmail.com

ФИТОЭКСТРАКЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЧВ АПШЕРОНСКОГО ПОЛУОСТРОВА, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ

Описана методика ремедиации почв, загрязненных нефтью и тяжелыми металлами. Она предполагает фитоэкстракцию тяжелых металлов из почв путем выращивания на них специально подобранных видов высших наземных растений. Был осуществлен подбор сельскохозяйственных растений, устойчивых к воздействию нефти и способных аккумулировать широкий спектр металлов.

Ключевые слова: нефтезагрязненные почвы, фиторемедиация, тяжелые металлы, фитотоксичность

UDC 631.41

E.R. Babayev, E.M. Movsumzade, P.Sh. Mammadova, I.M. Eyvazova

Elbei R. Babayev (🖂)

Laboratory of Protective Additives, Acad. A.M. Guliyev Institute of Chemistry of Additives of NAS of Azerbaijan, 2062, Boyukshor Highway, Baku, Az 1029, Azerbaijan Republic
e-mail: elbeibabaev@yahoo.de (🖂)

Eldar M. Movsumzade

Department of General and Analytical Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, Rep. Bashkortostan, 453203, Russia
E-mail: eldarmm@yahoo.com

Parvin Sh. Mammadova

Laboratory of Additives to Cutting Fluids, Acad. A.M. Guliyev Institute of Chemistry of Additives of NAS of Azerbaijan, 2062, Boyukshor Highway, Baku, Az 1029, Azerbaijan Republic
e-mail: pervinmammadova@mail.ru

Irada M. Eyvazova

Laboratory of Fuel Additives, Acad. A.M. Guliyev Institute of Chemistry of Additives of NAS of Azerbaijan, 2062, Boyukshor Highway, Baku, Az 1029, Azerbaijan Republic
e-mail: irada.eyvazova@gmail.com

PHYTOEXTRACTION OF HEAVY METALS FROM OIL CONTAMINATED SOILS OF THE APSHERON PENINSULA

A method for remediation of soils contaminated with oil and heavy metals has been described. It involves phytoextraction of heavy metals from soils by growing on them specifically selected species of higher terrestrial plants. Selection of agricultural plants which are resistant to oil influence and can accumulate a wide range of metals has been implemented.

Keywords: oil-contaminated soils, phytoremediation, heavy metals, phytotoxicity

Despite the fact that oil production and transportation technology has been recently improved, and the damage caused to the environment is reduced, the problem of pollution of the environment with oil and heavy metals and other pollutants accompanying them still remains the most acute ecological problem in many oil-producing countries. The history of the world oil industry began in Azerbaijan. At the beginning of the 20th century 50% of all world's oil production accounted for Azerbaijan, the majority of which was mined in the Apsheron Peninsula. Such prolonged and intensive production of oil and gas resulted in environmental contamination both by the petroleum hydrocarbon compounds and salts of heavy metals such as As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn [1]. Unlike the hydrocarbons, heavy metals pollution is not subject to degradation processes, but only redistributed between the individual components of the environment.

In the world practice there are used different methods for cleaning up oil contaminated soils. In the recent years microbiological methods that differ by ecological safety and low cost have been more widely used. The method using combined metabolic potential of microorganisms and plants is accepted as perspective one. Owing to mutually beneficial co-existence plant-microbe associations (symbiosis) have a big advantages at surviving in unfavorable environmental conditions.

It is possible to accelerate the process of degradation of soil contamination not only by sowing of specially selected plants, but also creation of conditions for their rapid growth and increasing the metabolic activity of their rhizosphere micro biocenosis.

Plants that are used for the extraction of heavy metals from contaminated soils must meet some requirements: to be tolerant to high concentrations of metals, to be able to absorb and accumulate several metals at the same time, to effectively transform them from the root system to the ground part, to have a deeply spreading root system.

The research objective was developing a method of cleaning up and detoxifying oil and heavy metal contaminated soils with hydrocarbon-oxidizing microorganisms in association with plants able to accumulate metal ions.

EXPERIMENTAL PART

In order to select plants promising for phytoremediation some crops (oats, beans, sunflower, corn) having different sensitivity to unfavorable environmental impact factors were studied.

At the initial stage sampling of soil from different areas of Buzovna oilfield in the Apsheron Peninsula, differing by degrees of oil pollution was carried out.

To conduct a comparative analysis samples of oil contaminated soils from root zone (rhizosphere) of plants typical for territories of the oilfield area (Juncaginaceae) were selected too.

The samples of uncontaminated soils within the same area was used as a control. Some physicochemical and microbiological analyzes of the samples were conducted. The content of oil products in soils was determined by gravimetric method after extraction of hydrocarbons from soil sample with hot hexane or methylene chloride in the Soxhlet extractor [2].

The concentration of heavy metals was determined by EPA 6020 A method on the Agilent Technologies 7500 Series ICP-MS Hardware (serial # JP82802622). The number of heterotrophic microorganisms in the soil was determined by 10-fold dilution of the soil suspension [3], by the following seeding on the surface agar media: meat-peptone agar (MPA) for bacteria and wort agar (WA) for the fungi and yeasts at a temperature of 28–30 °C. Bacterial colonies were counted after 3 days, fungi and yeasts in 5 days, spore microorganisms by 4-5th day, actinomycetes by 7-10th days. The number of hydrocarbon-oxidizing microorganisms was determined by 10-fold dilution in liquid Raymond's medium with 1% of oil as a carbon source [4]. Culturing of microorganisms was carried out in Erlenmeyer flasks containing 100 ml of liquid medium on a rotary shaker (180 rev/min) at 24 °C for 10 days.

Soil phytotoxicity was evaluated by biotest - wheat, the ratio of the number of germinated and ungerminated seeds, as well as the lengths of seedlings and roots. The duration of the experiment was 30 days.

RESULTS AND DISCUSSION

Pollution of soils with oil and heavy metals causes profound changes in the physicochemical and microbiological properties, soils disturbance, rejection of them from agricultural use. In developing rational methods of cleaning up contaminated soil zonal-climatic characteristics, landscape and geo-morphological conditions, joint negative influence of oil products and accompanying pollutants (soluble salts, heavy metals and other xenobiotics) should be considered [5]. The research objects were samples of contaminated soils with different content of oil products selected from the surface layers of the soil, as well as the root zone (rhizosphere) of wild plants (Juncaginaceae), typical for the area of Buzovna oilfield and resistant to oil pollution. This plant is characterized by a strong root system and can tolerate flooded soil. The samples of uncontaminated soils within the same area were used as a control.

The selected soil samples were laid in the appropriate containers (wooden boxes). Some physicochemical parameters (Table 1) were initially identified for all types of soil.

For the further research soil containing 6,7% of oil products was used. Plants affect the number, diversity and activity of microorganisms at the expense of biologically active root exudates [6]. In the rhizosphere there are often actively developed microorganisms having enzymes required for the degradation of pollutants. To isolate groups of microorganisms from soil and to count them special methods and nutrient mediums were used. They differ depending on the biological characteristics of the isolated microorganisms. The results of microbiological studies are shown in Table 2. It can be concluded from the table that in these soils the number of bacteria exceeds greatly amount of fungi and yeasts. The number of hydrocarbon-oxidizing microorganisms in contaminated soil samples is more than in the control and it is explained by the presence of organic food in the sphere.

In general, as can be seen from the analysis of Table 2 the number of microorganisms in the rhizosphere is more than in the rest soil mass. This is obviously related to the fact that in the secretions of the roots there are organic compounds which have high physiological activity and plays a big role in the relationship of plants with microorganisms.

Table 1

Characteristics of the soil samples

***Таблица 1.* Характеристики образцов почвы**

Characteristics	Samples of oil contaminated soils				Pure soil (control)
	Version 1		Version 2		
	Rhizosphere, %	Surface layer, %	Rhizosphere, %	Surface layer, %	
Oil content, %	5.6	6.7	8.7	11.3	-
Humidity: field hygroscopic	14.7	16.3	17.6	19.2	20.0
	1.7	2.1	2.1	1.7	1.8
pH	7.6	7.3	7.8	8.2	7.2

Table 2

Quantitative count of microorganisms in the studied soils

***Таблица 2.* Количественный счет микроорганизмов в изученных почвах**

Number of microorganisms in 1 g of absolutely dry soil	Soil samples		
	Surface layer, of oil contaminated soil	Rhizosphere under *Juncaginaccae*	Pure soil
Bacteria	$27 \cdot 10^6$	$53 \cdot 10^7$	$97 \cdot 10^7$
Fungi	$17 \cdot 10^3$	$42 \cdot 10^3$	$15 \cdot 10^2$
Yeasts	$42 \cdot 10^2$	$57 \cdot 10^2$	$67 \cdot 10^3$
Actinomycetes	$15 \cdot 10^3$	$32 \cdot 10^4$	$42 \cdot 10^4$
Spores	$16 \cdot 10^3$	$42 \cdot 10^3$	$71 \cdot 10^2$
Hydrocarbonoxidizing	$21 \cdot 10^4$	$63 \cdot 10^5$	$51 \cdot 10^3$
Humidity, %	16	12	21
Oil content, %	6.7	5.6	7.0

On these soils there were planted various crops: corn, sunflower, beans. To monitor the phytoremediation process in the laboratory conditions some samples of oil contaminated soils under the test plants were additionally inoculated with suspensions of cultures of hydrocarbon microorganisms isolated from the root zone of the plants, in particular, (*Juncaginaceae*), germinating in the studied soils.

The ability of these plants to accumulate heavy metals contained in the studied oil contaminated soils has been investigated (Table 3).

Table 3

Content of heavy metals

***Таблица 3.* Содержание тяжелых металлов**

Element, g/kg	Raw oil (Buzovna)	Oil contaminated soil, (OCS) 6,7%	OCS under corn (*Zéa máys*)	OCS +mixed cultures under corn (*Zéa máys*)	In corn plant (*Zéa máys*)	OCS under sunflower (*Heliānthus*)	OCS +mixed cultures under sunflower (*Heliānthus*)	In sunflower plant (*Heliānthus*)	OCS under beans (*Phaséolus*)	OCS +mixed cultures under beans (*Phaséolus*)	In beans plant (*Phaséolus*)	In maritime arrow grass plant (*Juncaginaceae*)	Pure soil
Cr	0.0008	0.031	0.0099	0.0173	0.0160	0.0147	0.0135	0.0052	0.0143	0.0168	0.0037	0.0042	0.0501
Mn	0	0.8001	0.1145	0.1808	0.3611	0.023	0.0231	0.587	0.0311	0.0326	0.0669	0.01514	0.6907
Fe	0.0500	18.166	3.0296	4.4707	10.0933	2.371	2.9310	0.2736	2.699	2.8064	1.5627	2.0323	24.90
Co	0.0021	0.0065	0.0021	0.0027	0.0039	0.008	0.006	0.0042	0.0025	0.0008	0.0009	0.0008	0.0098
Ni	0.0179	0.020	0.0190	0.0176	0.0054	0	0.0165	0.0025	0.0431	0.0432	0	0	0.0182
Cu	0	0.0232	0.0386	0.0452	0.0152	0.021	0.0375	0.0127	0.020	0.0170	0.0206	0.0195	0.0203
Zn	0	0.0845	0.1860	0.1911	0	0.0510	0.0336	0	0	0	0	0	0.3016
As	0.0006	0.0122	0.0016	0.0021	0.0205	0.0007	0.0010	0.003	0.0031	0.0021	0.0012	0.0037	0.0090
Cd	0	0.0002	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001	0.0003	0.0001	0	0	0.0001	0.0001	0.0002
Ba	0.003	0.2652	0.0390	0.0432	0.0425	0.030	0.0246	0.077	0.116	0.0120	0.032	0.4015	0.2175
Pb	0	0.0136	0.0182	0.0223	0.0059	0.003	0.0019	0.001	0	0	0.005	0.007	0.0133
Hg	0.001	0.0005	0.0031	0.0058	0.0016	0.012	0.0065	0.0031	0.0101	0.0040	0.0027	0.0015	0.0007

Table 4

Comparative data on reducing amount (times) of heavy metals in oil contaminated soils during the process of phytoextraction (2 months)

***Таблица 4.* Сравнительные данные по восстановлению количества (времени) тяжелых металлов в почвах, загрязненных нефтью, в процессе фитоэкстракции (2 месяца)**

		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Ba	Pb	Hg
1	Corn	3.19	28.47	8.47	11.6	8.31	1.26	2.16	9.0	2.5	20.56	3.3	0.8
2	Corn + mixed bacteria	3.33	13.7	7.54	6.75	2.25	0.91	1.92	7.7	0.5	13.7	4.04	0.1
3	Sunflower	2.97	30.9	7.32	10.12	0	1.11	1.21	12.0	5.0	7.5	4.8	0.1
4	Sunflower + mixed bacteria	3.53	27.69	8.64	11.57	0	0.82	2.12	9.81	3.3	14.9	4.48	0.05
5	Beans	3.013	20.24	8.46	8.1	3.65	0.76	0	2.11	0	18.4	0	0.1
6	Beans + mixed bacteria	2.62	19.16	7.74	9.0	3.54	0.88	0	6.00	0	16.7	0	0.2
		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Ba	Pb	Hg
1	Corn	3.19	28.47	8.47	11.6	8.31	1.26	2.16	9.0	2.5	20.56	3.3	0.8
2	Corn + mixed bacteria	3.33	13.7	7.54	6.75	2.25	0.91	1.92	7.7	0.5	13.7	4.04	0.1
3	Sunflower	2.97	30.9	7.32	10.12	0	1.11	1.21	12.0	5.0	7.5	4.8	0.1
4	Sunflower + mixed bacteria	3.53	27.69	8.64	11.57	0	0.82	2.12	9.81	3.3	14.9	4.48	0.05
5	Beans	3.013	20.24	8.46	8.1	3.65	0.76	0	2.11	0	18.4	0	0.1
6	Beans + mixed bacteria	2.62	19.16	7.74	9.0	3.54	0.88	0	6.00	0	16.7	0	0.2

The effectiveness of phytoextraction was evaluated by the number of heavy metals removed from the contaminated areas. It can be seen from the data (Tables 3 and 4) that crops selected for the experiments can accumulate heavy metals in the studied contaminated soils. Obtained results show that these plants can be used to recover heavy metal polluted soils.

R E F E R E N C E S

1. **Mustafina E.A., Poletayeva O.Yu., Movsumzade E.M.** Heavy metal-bearing oils and their demetallization. *Neftegazokhimiya*. 2014. N 4. P.15-18 (in Russian).
2. **Bogomolov A.I.** Sovremenniye metodi issledovaniya neftey. M.: Nedra. 1984. P. 431 (in Russian).
3. **Zvyagintsev D.G.** Methods of soil microbiology and biochemistry. M.: MGU. 1980. P. 224 (in Russian).
4. **Raymond R.L.** *Developments in Industrial Microbiology*. 1961. V. 2. P. 23-32.
5. **Shoba S.A., Trofimov C.Ya., Avitov N.A., Dorofeyeva E.I., Kojevin P.A., Stepanov A.A.** Ecological standardizing of oil content in soils of taiga zone of West Siberia. Trudi mejdunarodnoy konferentsii «Noviye tekhnologii dlya ochistki neftezagryaznyonnikh vod, pochv, pererabotki i utilizatsii nefteshlamov». Moscow. 2001. (in Russian)
6. **Jones R., SunW., Tang C.S., Robert F.M.** Phytoremidiation of petroleum hydrocarbons in tropical coostal soins. Mikrobial response to plant roots and contaminant II Enxiron. *Sci. Pollut. Res.* 2004. V. 11. P. 340-346.

Поступила в редакцию 25.05.2016
Принята к опубликованию 11.07.2016

Received 25.05.2016
Accepted 11.07.2016

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Х И М И Я
(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Х И М И Ч Е С К А Я Т Е Х Н О Л О Г И Я
(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

C O N T E N T S

C H E M I S T R Y
(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

C H E M I C A L T E C H N O L O G Y
(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

ECOLOGICAL PROBLEMS OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и/или теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1,5 см. Объем статьи не должен превышать 12 страниц текста, включая список литературы, таблицы **(не более 4, ширина - 8,4 см)** и рисунки **(ширина – 8 см)**, число которых - не более 4**,** включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Рисунки, таблицы**, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам **на русском и английском языках** должны размещаться **в тексте статьи**. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 4-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30-и страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. **В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения**, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

4. **Структура статьи.** В верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем название статьи, расширенная аннотация полужирным курсивом (**аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи**), отражающая основное содержание статьи, ключевые слова статьи. Далее указывается вся предыдущая информация (ФИО автора, название, расширенная аннотация, ключевые слова) на английском языке. **Аннотация не должна быть меньше 300 слов!** Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы: введение, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы в 2 вариантах: 1 вариант включает русские и английские источники в оригинальном написании, 2 вариант – все источники должны быть указаны на английском языке. Под списком литературы справа указываются слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения неидентичности между бумажным и электронным носителями верным считается электронная версия статьи. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

1. Разрешение (направление) высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
2. Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
3. Договор о передаче авторских прав.
4. Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, название организации и подразделений, полной адрес организации с указанием индекса, телефон, e-mail) на русском и английском языках. Необходимо указать автора для переписки.

СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ РАССМАТРИВАЮТСЯ ВНЕ ОЧЕРЕДИ

Оформление литературных ссылок

Все русскоязычные литературные источники должны быть указаны на русском и (ОТДЕЛЬНЫМ СПИСКОМ) на английском языках. Издания, которые не переводятся, необходимо указать транслитерацией в соответствии с общепринятыми международными правилами, в конце каждого такого источника должна стоять пометка (in Russian).

(см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы

• Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название статьи, *сокращенное название журнала*, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.
Например: **Мартынов М.М.** Метод определения химического состава. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125. **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
• Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги переводится, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с. **Martynov M.M.** Radiography of polymers (*переводится*). L.: Khimiya. 1972. 93 p.
• Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада. Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада. Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
• Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ. Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
• Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.
• На **диссертации и авторефераты** ссылаться запрещается.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников. Вместо символа «№» в английском языке ставится буква «N»

Например: **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Heterocycles*. 2003. V. 7. N 11. P. 1603-1609. DOI: 10.6060/2012.01.01.
Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.
2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.
3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.
4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики** принимаются в редакторах **MS Excel, Origin, структурные формулы** в **ChemWind.** Другие форматы принимаются **только с дистрибутивами редакторов. Фотографии** принимаются в формате **jpg, tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см,** при этом их шрифт должен соответствовать **11 шрифту** MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка, в круглых скобках необходимо указать размерность на английском языке. Например: ось следует обозначать **t, мин (min) (**а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы (не буквами) *курсивным* шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований и этики научных публикаций, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**