

Для цитирования:

Сербиновский М.Ю., Васильева Н.А., Попова О.В. О комплексообразовании в процессах химического меднения из содержащих поливинилпирролидон растворов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 2. С. 26–32.

For citation:

Serbinovskiy M.Yu., Vasil'yeva N.A., Popova O.V. On complexation in process of chemical copper plating from solutions containing polyvinylpyrrolidone. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 2. P. 26–32.

УДК: 541.49: 546.562

М.Ю. Сербиновский, Н.А. Васильева, О.В. Попова

Михаил Юрьевич Сербиновский

Кафедра летательных аппаратов, Инженерно-технологическая академия Южного федерального университета, пер. Некрасовский, 44, Таганрог, Ростовская область, Россия, 347928

E-mail: serb-m@mail.ru

Наталья Александровна Васильева

Кафедра химической технологии, Южно-Российский государственный политехнический университет (Новочеркасский политехнический институт) им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Ростовская область, Россия, 346428

E-mail: natasha-otych@yandex.ru

Ольга Васильевна Попова (✉)

Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности, Инженерно-технологическая академия Южного федерального университета, пер. Некрасовский, 44, Таганрог, Ростовская область, Россия, 347928

E-mail: ovporova@sfnedu.ru (✉)

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ ИЗ СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН РАСТВОРОВ

Формирование композиционных полифункциональных покрытий с медной матрицей методом химического осаждения – эффективный способ модификации поверхности металлов и неметаллов и повышения скорости осаждения покрытий. Поэтому важным является ясное представление о том, что комплексные соединения меди образуются в ходе химического осаждения покрытий и включаются в состав покрытий. В ходе работы методами термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии исследованы композиционные покрытия с медной матрицей, осаждённые из растворов, содержащих сульфат меди и поливинилпирролидон (ПВП), представлены также результаты термогравиметрии и ИК-спектроскопии этих компонентов. Образцы композиционных покрытий для ИК-спектроскопии получали в виде суспензии покрытий в вазелиновом масле. Осаждённые покрытия соскабливали с подложки, затем перетирали в агатовой ступке с вазелиновым маслом до получения стабильной не расслаивающейся суспензии, эти суспензии подвергали анализу. Образцы для термогравиметрии, содержащие сульфат меди и ПВП, получали смешением порошков этих компонентов. Получены следующие доказательства взаимодействия в системе ПВП – сульфат меди с образованием комплекса ПВП – медь и включения этого комплекса в покрытие. Установлены отличия термогравиметрических кривых смеси $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и ПВП, состоящие в повышении температуры размягчения полимерного вещества на 30 ... 35 °С по отношению к температуре размягчения ПВП, появлению эндотермического процесса, видимо, связанного с взаимодействием ПВП с медью, и повышении термической устойчивости полимерной составляющей системы на 50-60 °С, что также может быть результатом образования комплекса ПВП – медь. Представлена предполагаемая структура данного комплекса, которая отражает результаты анализа

ИК-спектрограмм композиционных покрытий. ИК спектры имеют полосы поглощения с волновыми числами, соответствующим валентным колебаниям связей С–Н в ароматическом кольце ПВП, валентным колебаниям группы –СН₂– и связи С–N, также характерными для ПВП. Это свидетельствует о присутствии в покрытии ПВП или его комплексного соединения. В спектрах покрытий присутствуют полосы поглощения в интервале 1750-1250 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям связи С=О в ароматической части соединения ПВП, в частности, в составе группы –CONHR, но смещены примерно на 50 см⁻¹ по отношению к тем же полосам на спектрах раствора ПВП. Такое смещение характерно для комплексных соединений ПВП–медь, вызвано деформацией связи С=О, которое происходит при образовании дополнительной связи атомов кислорода и меди: С=О…Cu, и свидетельствует о присутствии таких комплексов в покрытии.

Ключевые слова: химическое меднение, химическое осаждение, поливинилпирролидон, комплексобразование, термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия, антифрикционные покрытия, композиционные покрытия

UDC: 541.49: 546.562

М. Yu. Serbinovskiy, N.A. Vasil'yeva, O.V. Popova

Mikhail Yu. Serbinovskiy

Department of Aircrafts, Engineering and Technological Academy of the Southern Federal University, Nekrasovskiy lane, 44, Taganrog, Rostov region, 347928, Russia

E-mail: serb-m@mail.ru

Natal'ya A. Vasil'yeva

Department of Chemical Technology, South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute) named after M.I. Platov, Prosveshcheniya st., 132, Novocherkassk, Rostov region, 346428, Russia

E-mail: natasha-otych@yandex.ru

Olga V. Popova (✉)

Department of Ecology and Life Safety, Engineering and Technological Academy of the Southern Federal University, Nekrasovskiy lane, 44, Taganrog, Rostov region, 347928, Russia

E-mail: ovpopova@sfnu.ru (✉)

ON COMPLEXATION IN PROCESS OF CHEMICAL COPPER PLATING FROM SOLUTIONS CONTAINING POLYVINYLPIRROLIDONE

A formation of multifunctional composite coatings with a copper matrix by chemical vapor deposition is an effective method of modifying the surface of metals and non-metals and the increase in the deposition rate of coatings. It is important that the copper complex compounds are formed during chemical vapor deposition coatings and are included in the coatings composition. During the work by methods of thermogravimetric analysis and IR spectroscopy the composite coatings with copper matrix obtained from solutions containing copper sulphate and polyvinylpyrrolidone were studied. The results of thermogravimetry and IR spectroscopy of these components were presented. Samples of composite coatings for IR spectroscopy were obtained as a suspension of the coatings in vaseline oil. Deposited coating was scraped off from the substrate, and then was triturated in an agate mortar with vaseline oil until they formed a stable not stratified suspension. These suspensions were analyzed. The samples for thermogravimetry containing copper sulfate and polyvinylpyrrolidone were obtained by mixing these components. The following proofs of interaction in polyvinylpyrrolidone - copper sulphate system with forming a complex of polyvinylpyrrolidone - copper and includings of this complex into the coating were obtained. The differences of thermogravimetric curves of the mixture CuSO₄ 5H₂O and polyvinylpyrrolidone were established.

They are softening temperature increasing in the polymer material on 30 ... 35 °C towards to the softening temperature of polyvinylpyrrolidone, the appearance of the endothermic process, probably associated with the interaction of the polyvinylpyrrolidone with the copper, and the increase in the thermal stability of the polymer component of the system on 50-60 °C, which can be also with the result of complexation of polyvinylpyrrolidone - copper. The estimated structure of this complex, which reflects the results of the IR-spectrogram of the composite coatings analysis was presented. The IR spectra have absorption bands with wave numbers corresponding to the stretching vibrations of C-H bonds in the aromatic ring of polyvinylpyrrolidone, the stretching vibrations of the group – CH₂ - and C-N bonds, which are also typical for the polyvinylpyrrolidone. This indicates the presence of polyvinylpyrrolidone in the coating or in its complex compound. In the spectra of the coatings the absorption bands in the range of 1750-1250 cm⁻¹ are presented, which correspond to the stretching vibrations of C=O in the aromatic part of polyvinylpyrrolidone compound, in particular, in the group -CONHR, but they are shifted on about 50 cm⁻¹ with respect to the same bands in the spectra of polyvinylpyrrolidone solution. Such shift is typical for the complex compounds of polyvinylpyrrolidone - copper which caused the C=O bond deformation, which occurs during the formation of additional bond of oxygen and copper atoms: C=O ... Cu, and indicates the presence of such complexes in a coating.

Key words: chemical copper plating, chemical vapor deposition, polyvinylpyrrolidone, complexation, thermogravimetric analysis, IR spectroscopy, antifricion coatings, composite coatings

ВВЕДЕНИЕ

Технология получения полифункциональных покрытий методом химического осаждения никель-фосфорных и медных покрытий на деталях из углеродистых сталей хорошо отработана [1], однако часто эти покрытия не отвечают современным требованиям. Необходимость совершенствования химически осаждаемых покрытий привела к появлению материалов, легированных различными металлами, неметаллическими дисперсными добавками, интерметаллическими соединениями, модифицированию поверхности, например, никелевых покрытий с оксидированной поверхностью [1, 2]. Среди полифункциональных композиционных покрытий выделяются антифрикционные, износостойкие и коррозионностойкие, в составе которых используют полимерные и неорганические мелкодисперсные и нанодисперсные добавки, понижающие коэффициент трения, например дисперсии фторопласта или диоксида молибдена [3, 4], и добавки, повышающие износостойкость, такие как аэросил, нитрид бора, нанодиамазы [5].

Введение водорастворимых полимеров в композиции для получения металлсодержащих полифункциональных покрытий приводит к повышению износостойкости покрытий и контактирующего с ними материала в зоне трения [6]. Добавление поливинилпирролидона (ПВП) в растворы для осаждения металлсодержащих композиционных покрытий улучшает адгезию пленок к подложке и

подавляет кристаллизацию солей за счет комплексообразования, что повышает химическую однородность пленок [7]. Введение водорастворимых полимеров, в частности полиакриламида, поливинилового спирта и поливинилпирролидона, и комплексных соединений меди в композиции для химического осаждения композиционных покрытий с медной матрицей позволяет получить эластичные антифрикционные покрытия на резинах [8]. Подтверждением реакций комплексообразования между соединениями меди и поливинилпирролидоном является значительное увеличение сорбционных свойств модифицированной поливинилпирролидоном хлопковой целлюлозы по отношению к ионам меди (II) по сравнению с необработанной целлюлозой [9, 10].

Авторами [11, 12] для химического осаждения покрытий с медной матрицей разработаны поливинилпирролидон содержащие композиции и получены покрытия, обладающие высокими антифрикционными свойствами. Кроме этого, установлено, что введение ПВП в композиционные растворы повышает скорость осаждения покрытий.

Целью данного исследования было объяснение фактов улучшения антифрикционных свойств покрытий при добавлении в состав композиции ПВП и увеличения скорости осаждения покрытий, доказательство предположения об образовании комплексных соединений между молекулами ПВП и катионами меди в системе (сульфат меди + ПВП) и включения этих соединений в состав покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований применяли ПВП с молекулярной массой от 25000 до 360000. Образцы покрытий для исследований методом ИК-спектроскопии были получены химическим осаждением из раствора следующего состава (г): сульфат меди – 10, сегнетова соль (тарترات калия натрия) – 20, сульфат натрия – 15, гидроксид натрия – 10, поливинилпирролидон – 2, формалин – 25, вода дистиллированная – до 1 л.

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Q-1500 D (Paulik-Erdey). Скорость нагрева составляла 10 °С/мин, максимальная температура 1000 °С, чувствительность ДТА – 250 mV, ДТГ – 1 mV, ТГ – 200 мг/100 делений шкалы, скорость движения диаграммной ленты – 2 мм/мин, эталон Al₂O₃, согласно методике [15]. Навески образцов – 200 мг.

Инфракрасные спектры снимали на спектрофотометре Varian 640 в диапазоне волновых чисел 4000-400 см⁻¹ по общепринятой методике. Для подготовки препаратов готовили суспензии ПВП и композиционных покрытий в вазелиновом масле. Покрытия соскабливали с подложки и перетирали полученный порошок с вазелиновым маслом в агатовой ступке. Для приготовления суспензий ПВП и композиционного покрытия в вазелиновом масле брали примерно 1 мг и 10 мг образцов, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии исследовали полифункциональные покрытия с медной матрицей, полученные методом химического осаждения, а также компоненты, входящие в состав растворов для осаждения покрытий.

Термогравиметрические зависимости были получены при нагреве сульфата меди CuSO₄·5H₂O (рис. 1), ПВП (рис. 2) и смеси CuSO₄·5H₂O с ПВП (рис. 3).

При нагревании CuSO₄·5H₂O наблюдаются три термических процесса (рис. 1), которые сопровождаются потерей массы: первый – при температуре экстремума ДТА $t_{ext} = 150$ °С с относительной потерей массы 28% за счет дегидратации кристаллогидрата с последующим испарением воды; второй – при температуре экстремума ДТА 280 °С с относительной потерей массы 7,2%, связан с выделениями кристаллизационной воды; последний, обусловлен разложением сульфата меди (при $t = 800$ °С относительная потеря массы составляет 32%).

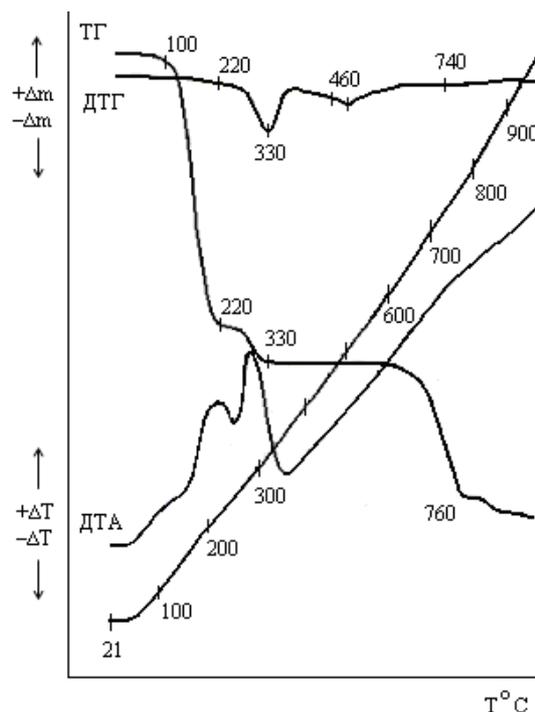


Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа CuSO₄·5H₂O
Fig. 1. Thermogravimetric analysis curves of CuSO₄·5H₂O

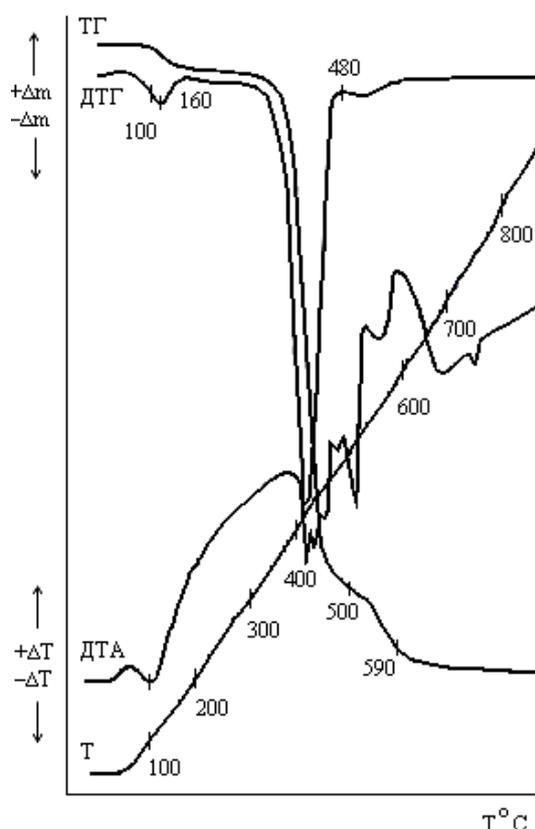


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа ПВП
Fig. 2. Thermogravimetric analysis curves of poly-vinylpyrrolidone

При нагревании ПВП (рис. 2) первый эндотермический процесс при $t = 90...110$ °С с потерей массы 9,1% обусловлен высвобождением адсорбированной воды. Далее при $t = 140...160$ °С происходит размягчение ПВП с малым эндотермическим эффектом, который перекрывается растянутым по температурному диапазону экзотермическим эффектом, вызванным цепью процессов разложения, окисления ПВП и образования коксовых остатков, и заканчивающийся при температуре около 400 °С.

Эти процессы сопровождаются потерей массы 24,2%. Далее, видимо, происходит выгорание коксовых остатков циклических групп ПВП. Полное выгорание происходит при температуре 590 °С, при этом потеря массы составляет 65,7%. Общая потеря массы при 590 °С достигает 99%.

На термогравиметрических кривых, полученных для смеси $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с ПВП (рис. 3), наблюдаются следующие эффекты: первый – эндотермический – при температуре экстремумов ДТА и ДТГ 120 °С с относительной потерей массы 11,1%, что можно объяснить испарением из смеси адсорбированной и гидратированной воды.

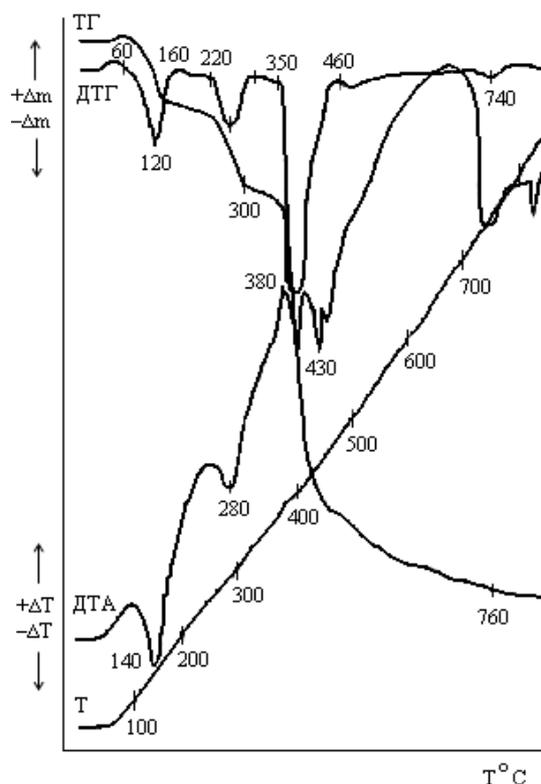


Рис. 3. Кривые термогравиметрического анализа системы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + ПВП

Fig. 3. Thermogravimetric analysis curves of system $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + polyvinylpyrrolidone

Далее при $t = 150...160$ °С, вероятно, происходит процесс размягчения с разложением и окислением части ПВП с относительной потерей массы 19,4%; на него накладывается новый эндотермический процесс, по-видимому, связанный с образованием комплексного соединения ПВП с медью. Температура экстремума кривой ДТГ при этом соответствует 270...280 °С. Следующий процесс с температурой экстремумов ДТА 380 °С, 415 °С и 435 °С связан с разложением и окислением ПВП и комплексных соединений. Далее происходит окончательное выгорание образовавшегося в результате разложения кокса. Этот процесс растянут и заканчивается при температуре около 700 °С, относительная потеря массы при этом составляет 62,2%. Общая потеря массы при температуре 760 °С – 75,5%.

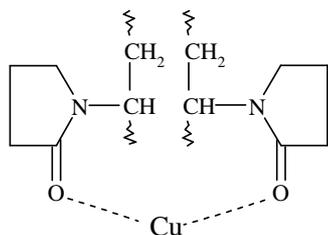
Анализ термогравиметрических кривых показывает, что в отличие от ПВП, температура разложения которого составляет 160...170 °С [13], температура разложения смеси $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и ПВП на 30...35 °С выше. Можно предположить, что при 220 °С происходит взаимодействие между ПВП и сульфатом меди с образованием комплексного соединения, в результате чего термическая устойчивость всей системы в целом увеличивается примерно на 50-60 °С. Взаимодействие ПВП с медью в значительной мере интенсифицируется в результате термохимических процессов.

Для подтверждения факта включения комплексных соединений меди и ПВП в композиционное покрытие с медной матрицей методом ИК-спектроскопии исследовали образцы суспензий ПВП (рис. 4а) и покрытий, осажденных из композиционного раствора (рис. 4б).

Сравнительный анализ полученных спектров показывает, что в обоих спектрах совпадают полосы поглощения, соответствующие волновым числам $3430\text{-}3460\text{ см}^{-1}$, $2900\text{-}2850\text{ см}^{-1}$, $2360\text{-}2340\text{ см}^{-1}$. Эти полосы относятся к валентным колебаниям связей С–Н в ароматическом кольце ПВП, валентным колебаниям группы – CH_2 – и связи С–N, также характерными для ПВП. Полосы поглощения в интервале $1750\text{-}1250\text{ см}^{-1}$ отвечают валентным колебаниям связи С=О в ароматической части соединения ПВП, в частности, в составе группы –CONHR (рис. 4а). Однако полосы поглощения, характерные для этой связи на ИК спектре покрытия (рис. 4б), смещены относительно соответствующих полос на спектре раствора ПВП.

Такое смещение может быть вызвано деформацией связи С=О и образованием дополнительной связи атома кислорода с атомом меди: $\text{C}=\text{O} \cdots \text{Cu}$, что

характерно для комплексных соединений ПВП с медью согласно нижеприведенной схеме:



При ассоциации группы $-\text{CONHR}$ с другими атомами происходит смещение полос поглощения валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в составе этой группы на 50 см^{-1} в сторону больших значений волновых чисел [14].

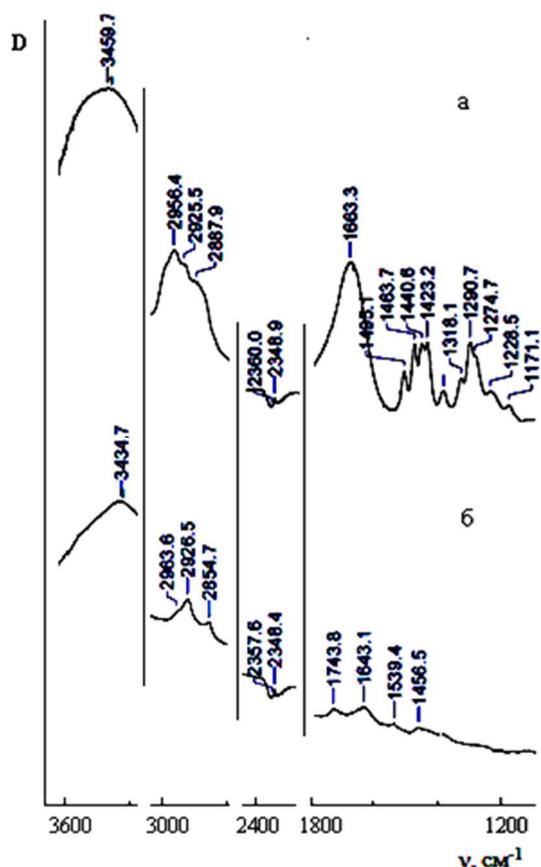


Рис. 4. ИК спектры образцов: а – ПВП, б – композиционного покрытия

Fig. 4. IR spectra of the samples: а – polyvinylpyrrolidone, б – composite coating

Согласно [13] ПВП способен образовывать стойкие комплексы с металлами, в том числе, с медью. В таком комплексе связь $\text{C}=\text{O}$ может деформироваться достаточно сильно – так, чтобы вызвать смещение ее полос поглощения на большую величину. В данном случае полоса колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в составе группы $-\text{CONHR}$ с волновым числом $1663,3 \text{ см}^{-1}$ в спектре покрытия смещена до значения $1743,8 \text{ см}^{-1}$. Аналогично смещены полосы колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ с волновыми числами $1643,1 \text{ см}^{-1}$, $1539,4 \text{ см}^{-1}$ и $1456,5 \text{ см}^{-1}$. В интервале волновых чисел $1300\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ (область валентных колебаний группы $\text{C}-\text{N}$) наблюдаются полосы поглощения как на спектре поливинилпирролидона (рис. 4а), так и на спектре покрытия (рис. 4б). Однако интенсивность данных полос на спектре покрытия весьма мала.

ВЫВОДЫ

Результаты проведенных исследований подтверждают образование комплексных соединений ПВП с ионами меди в смесях ПВП с сульфатом меди и растворах для химического осаждения медных покрытий.

Данные ИК-спектрального анализа свидетельствуют об образовании комплексного соединения ПВП с ионами меди в растворе для химического осаждения медных покрытий и включения этих соединений с состав композиционного покрытия с медной матрицей.

Установленный факт взаимодействия в системе ПВП – сульфат меди и включения комплексных соединений меди в покрытие позволяет объяснить улучшение антифрикционных свойств покрытий при использовании ПВП в качестве компонентной добавки в растворах химического меднения.

Подтверждение образования комплексного соединения ПВП с ионами меди позволяет предположить, что комплекс сохраняет положительный заряд, который способствует адсорбции соединения на поверхности подложки и включению комплекса в состав покрытия, что, в свою очередь, приводит к росту скорости формирования покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение. 1975. 312 с.
2. Uma Rani R., Sharma A.K., Minu C., Poornima G., Tejaswi S. Studies on black electroless nickel coatings on titanium alloys for spacecraft thermal control applications. *J. Appl. Electrochem.* 2010. V. 40. N 2. P. 333-339. DOI: 10.1007/s10800-009-9980-5.

REFERENCES

1. Vishenkov S.A. Chemical and electrochemical methods of depositing metal coatings. M.: Mashinostroyeniye. 1975. 312 p. (in Russian).
2. Uma Rani R., Sharma A.K., Minu C., Poornima G., Tejaswi S. Studies on black electroless nickel coatings on titanium alloys for spacecraft thermal control applications. *J. Appl. Electrochem.* 2010. V. 40. N 2. P. 333-339. DOI: 10.1007/s10800-009-9980-5.

3. **Логинов В.Т., Дерлугян П.Д.** Химическое конструирование трибокомпозигов и их производство в ОКТБ «Орион». *Инженерный вестник Дона*. 2007. № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2007/46.
4. **Дерлугян Ф.П., Щербаков И.Н.** Обоснование процесса получения композиционных антифрикционных самосмазывающихся материалов с заданными техническими характеристиками методом химического наноконструирования. *Инженерный вестник Дона*. 2010. № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2010/287.
5. **Burkat G.K., Fujimura T., Dolmatov V.Yu., Orlova E.A., Veretennikova M.V.** Preparation of composite electrochemical nickel–diamond and iron–diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds. *Diamond and Related Materials*. 2005. V. 14. N 11-12. P. 1761-1764. DOI: 10.1016/j.diamond.2005.08.004.
6. **Кужаров А.С.** Комплексообразование при трении в режиме избирательного переноса. *Вестник машиностроения*. 1990. № 9. С. 27-30.
7. **Остроушко А.А., Пименов Д.А., Миронова Н.В., Остроушко И.П., Петров А.Н.** Патент РФ № 2048617. 1992.
8. **Данюшина Г.А., Логинов В.Т., Левинцев В.А., Игнатенко Н.Л., Отыч Н.А., Салькова Т.С., Дерлугян И.Д.** Патент РФ № 2263158. 2004.
9. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Исляйкин М.К.** Кислотно-основные взаимодействия и комплексообразование при извлечении катионов меди (II) из водных растворов целлюлозным сорбентом с участием поливинилпирролидона. *Журнал физ. химии*. 2012. Т. 86. № 12. С. 1974-1984.
10. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Одинцова О.И., Кротова М.Н.** Патент РФ № 2351543. 2007.
11. **Отыч Н.А., Сербиновский М.Ю., Данюшина Г.А., Игнатенко Н.Л.** Патент РФ № 2283895. 2005.
12. **Данюшина Г.А., Логинов В.Т., Левинцев В.А., Дерлугян П.Д., Игнатенко Н.Л., Отыч Н.А.** Патент РФ № 2287612. 2005.
13. **Сидельковская Ф.П.** Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука. 1970. 150 с.
14. **Гордон А., Форд Р.** Справочник химика: физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир. 1976. 542 с.
15. **Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П.** Практическое руководство по термографии. Казань: Изд-во Казанск. ун-та. 1976. 221 с.
3. **Loginov V.T., Derlugyan P.D.** Chemical design of anti-frictional wear-resistant composites and their production in a Special design technological bureau «Orion». *Inzhenernyy vestnik Dona*. 2007. N 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2007/46 (in Russian).
4. **Derlugyan F.P., Shcherbakov I.N.** Substantiation of the process of obtaining anti-friction self-lubricating composite materials with desired specifications by chemical nanoconstructing Engineering. *Inzhenernyy vestnik Dona*. 2010. N 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2010/287 (in Russian).
5. **Burkat G.K., Fujimura T., Dolmatov V.Yu., Orlova E.A., Veretennikova M.V.** Preparation of composite electrochemical nickel–diamond and iron–diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds. *Diamond and Related Materials*. 2005. V. 14. N 11-12. P. 1761-1764. DOI: 10.1016/j.diamond.2005.08.004.
6. **Kuzharov A.S.** Complexation at friction in a selective transfer mode. *Vestnik mashinostroyeniya*. 1990. N 9. P. 27-30 (in Russian).
7. **Ostroushko A.A., Pimenov D.A., Mironova N.V., Ostroushko I.P., Petrov A.N.** RF Patent N 2048617. 1992 (in Russian).
8. **Danyushina G.A., Loginov V.T., Levintsev V.A., Ignatenko N.L., Otych N.A., Sal'kova T.S., Derlugyan I.D.** RF Patent N 2263158. 2004 (in Russian).
9. **Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K.** Acid-base interactions and complex formation while recovering copper (II) ions from aqueous solutions using cellulose adsorbent in the presence of polyvinylpyrrolidone. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2012. V. 86. N 12. P. 1836-1846. DOI: 10.1134/S0036024412120199.
10. **Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Odintsova O.I., Krotova M.N.** RF Patent N 2351543. 2007 (in Russian).
11. **Otych N.A., Serbinovskiy M.Yu., Danyushina G.A., Ignatenko N.L.** RF Patent N 2283895. 2005 (in Russian).
12. **Danyushina G.A., Loginov V.T., Levintsev V.A., Derlugyan P.D., Ignatenko N.L., Otych N.A.** RF Patent N 2287612. 2005 (in Russian).
13. **Sidel'kovskaya F.P.** Chemistry of N-vinylpyrrolidone and Polymers. М.: Nauka. 1970. 150 p. (in Russian).
14. **Gordon A., Ford R.** Handbook of chemist: physico-chemical properties, methods, bibliography. М.: Mir. 1976. 542 p. (in Russian).
15. **Berg L.G., Burmistrova N.P.** Practical Guide on Thermography. Kazan': Izd-vo Kazanskogo un-ta. 1976. 221 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 26.09.2016
Принята к опубликованию 28.12.2016

Received 26.09.2016
Accepted 28.12.2016