

УДК 547.495.1

Н.М. Имашева, В.А. Ионова

**N-АРИЛКАРБАМАТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ В СИНТЕЗЕ  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ\***

(Астраханский государственный университет)  
e-mail: org@aspu.ru

*В обзоре систематизированы и обобщены экспериментальные данные по синтезу азот-, кислород- и серусодержащих гетероциклических соединений на основе некоторых производных N-арилкарбаматов.*



**Имашева Нурия Мулдагалиевна –**

к.х.н., доцент кафедры органической и фармацевтической химии АГУ.

Область научных интересов: тонкий органический синтез биологически активных веществ, выделение, разделение и идентификация БАВ из растительного сырья.



**Ионова Валентина Александровна –**

аспирант кафедры органической и фармацевтической химии АГУ, лауреат стипендии Президента РФ в 2012 году, победитель конкурса УМНИК.

Область научных интересов: синтез и свойства биологически активных азотсодержащих гетероциклических соединений.

**Ключевые слова:** ароматические N-замещенные карбаматы, азотистые гетероциклы, кислород- и серусодержащие гетероциклы, реакции гетероциклизации

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к полифункциональным арил- и гетарилкарбаматам определяется аналогией в химическом поведении с простыми эфирами фенолов и амидами карбоновых кислот, а также широкими возможностями применения этих соединений в синтезе разнообразных гетероциклических соединений. Образование гетероциклов может протекать как с участием карбаматной группировки, так и за счет других активных функций молекул.

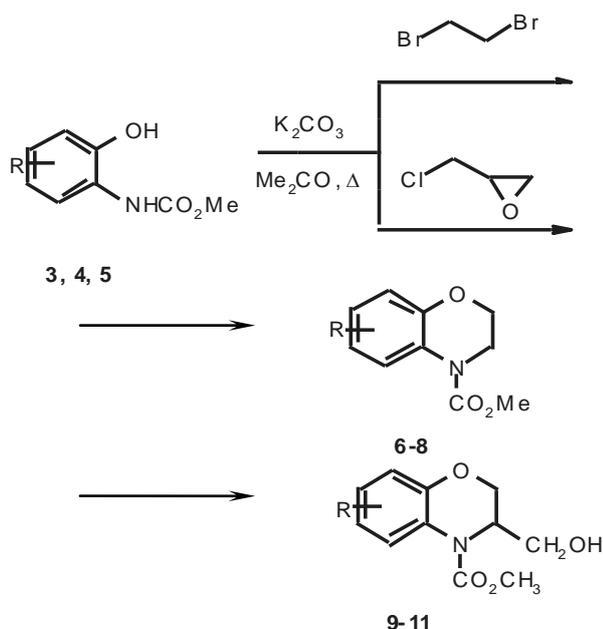
ГИДРОКСИ-, АЛКИЛОКСИ- И О-АЦИЛПРОИЗВОДНЫЕ N-АРИЛКАРБАМАТОВ В СИНТЕЗЕ КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Гидрокси- и алкилоксипроизводные N-арилкарбаматов представляют значительный интерес в качестве полупродуктов в синтезе разнообразных гетероциклических соединений.

Алкилированием метил-N-(*n*-гидроксифенил)карбамата (**1**), метил-N-(*m*-гидроксифенил)карбамата (**2**) 1,2-дибромэтаном, аллилбромидом, хлорметилоксираном в ацетоне в присутствии карбоната калия получены соответствующие O-алкилзамещенные N-арилкарбаматы [1-3]. Показано, что алкилирование метил-N-(*o*-гидроксифенил)карбамата (**3**) аллилбромидом и 1,4-дибромэтаном протекает аналогично с образованием соответствующих O-алкилпроизводных N-арилкарбаматов.

В то же время алкилирование метил-N-(*o*-гидроксифенил)карбамата (**3**), метил-N-(2-гидрокси-5-нитрофенил)карбамата (**4**) и 2-гидрокси-1,4-ди(метоксикарбоксамидо)бензола (**5**) 1,2-дибромэтаном и хлорметилоксираном в аналогичных условиях приводит к получению соответствующих карбаматных производных 2,3-дигидро-4*H*-1,4-бензоксазина (**6-11**) [4].

\* Обзорная статья

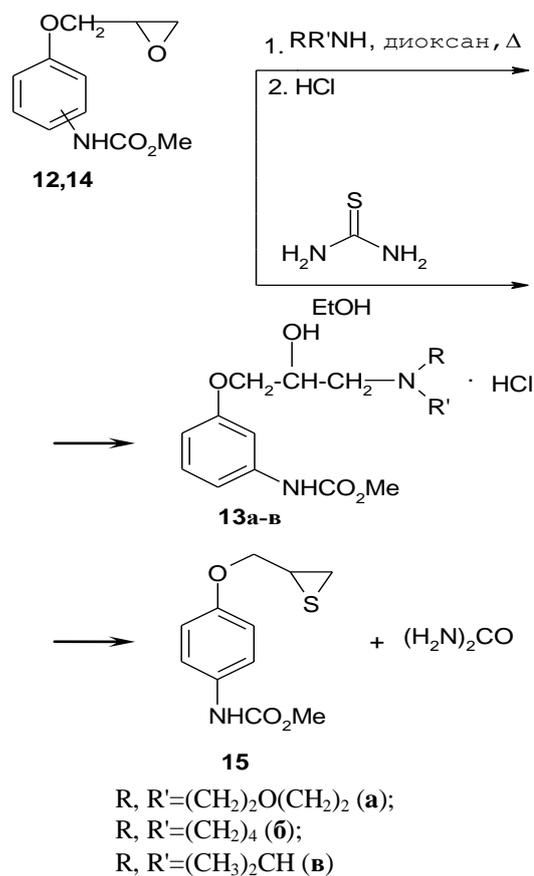


**3**, R=H; **4**, R=5-NO<sub>2</sub>; **5**, R=4-NHCO<sub>2</sub>Me; R=H (**6**, **9**);  
R=6-NO<sub>2</sub> (**7**, **10**), R=7-NHCO<sub>2</sub>Me (**8**, **11**)

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлена возможность образования 2,3-дигидро-4H-1,4-бензоксазинового ядра в результате рециклизации оксирана при участии карбаматной группы, находящейся в *орто*-положении по отношению к оксиметилоксирановой группировке с образованием 3-(гидроксиметил)-4-метоксикарбонил-6(7)-R-2,3-дигидро-4H-1,4-бензоксазинов (**9-11**). Отметим, что ранее авторами работы [5] показано, что глицидил-N-фенилкарбамат способен к рециклизации посредством взаимодействия внутренних эпоксидной и карбаматной групп с образованием производных 2-изоксазолидона с первичной спиртовой группой [5].

Соединения с 2,3-пропиленоксибензильным фрагментом представляют значительный интерес для синтеза новых соединений с потенциальной β-адреноблокирующей активностью, так как некоторые соединения, содержащие аминогидроксиалкильный фрагмент, уже нашли применение в терапевтической практике, например, атенолол, пиндолол, анаприлин, буфетолол [6]. Аммонолизом метил-N-*м*-(2,3-пропиленоксифенил)карбамата (**12**) при действии вторичных аминов в диоксане были получены гидрохлориды оксиаминов **13а-в**, а взаимодействием метил-N-*н*-(2,3-пропиленоксифенил)карбамата (**14**) с тиомочевой в абсолютном этаноле при 30 °С был получен метил 4-(тиран-2-илметокси)фенилкарбамат (**15**) с хорошим выходом [7].

Хорошо известна способность фенолов конденсироваться с разнообразными карбонильными соединениями. Наибольший интерес из этих превращений представляют реакции, приводящие



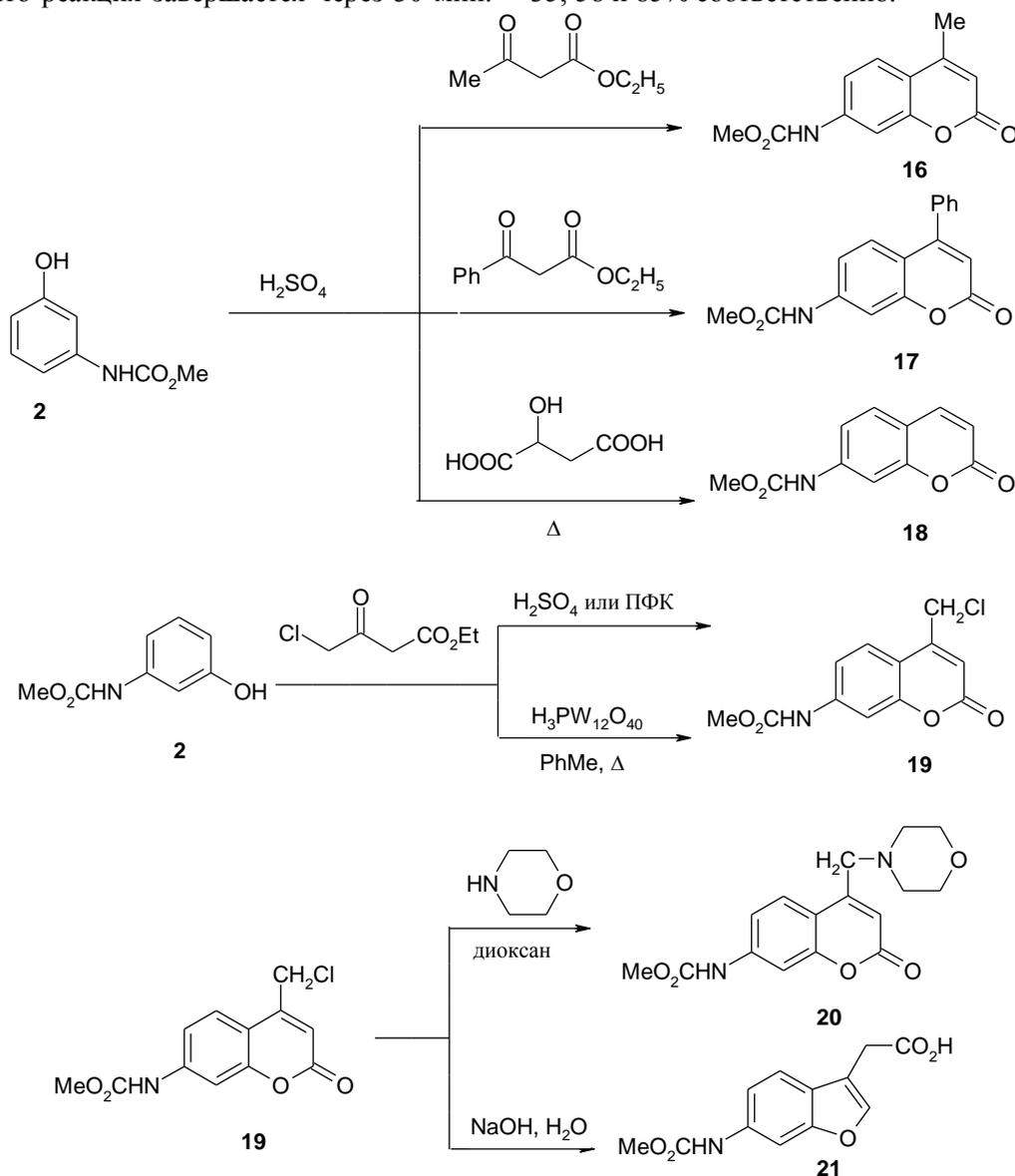
R, R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**a**);  
R, R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**б**);  
R, R'=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH (**в**)

к получению кислородсодержащих гетероциклических соединений, обладающих значительным потенциалом биологической активности. В этой связи представлялось важным исследовать поведение в таких реакциях гидроксизамещенных N-фенилкарбаматов. Изучены реакции конденсации соединений **1-3** с этилацетоацетатом, этилбензоилацетатом, L-яблочной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. При этом установлено, что метил-N-(*о*-гидроксифенил)карбамат (**3**) не реагирует с изученными соединениями, а соответствующий *пара*-изомер **1** дает карбаматные производные кумарина с очень низким выходом (10-15%). В то же время конденсация метил-N-(*м*-гидроксифенил)карбамата (**2**) с указанными реагентами приводила к получению карбаматных производных кумарина **16-18** с выходами 23-87% [8].

Изучена конденсация метил-N-(3-гидроксифенил)карбамата (**2**) с этил-4-хлорацетоацетатом в концентрированной серной кислоте при комнатной температуре, 85% полифосфорной кислоте (ПФК) [9], а также с использованием в качестве кислотного катализатора фосфоровольфрамовой гетерополиоксидной кислоты НЗРW12O40 [10]. Найдено, что оптимальными условиями конденсации в ПФК является выдержка реакционной массы 1 ч при 70°C и 24 ч при 25°C. В присутствии гетеро-

поликислоты процесс осуществляли кипячением эквимольных количеств реагентов (по 4,5 ммоль) в толуоле в присутствии 1 мол.% катализатора. Показано, что реакция завершается через 30 мин.

Установлено, что конденсация во всех случаях приводит к получению метил N-[4-(хлорметил)-2-оксо-2H-хромен-7-ил]карбамата (19) с выходами 35, 58 и 85% соответственно.



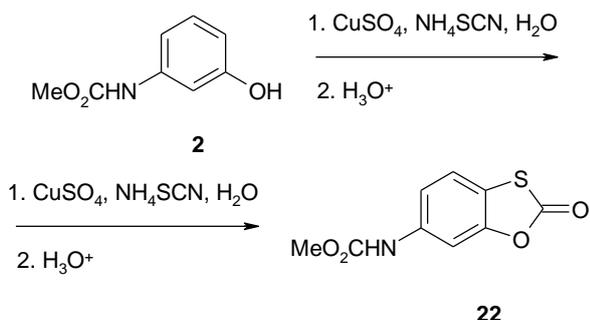
Установлено, что атом хлора в хлорметильном производном **19** способен замещаться на остаток морфолина в мягких условиях при выдержке реагентов в безводном диоксане при комнатной температуре в течение 24 ч с образованием метил-N-[4-(морфолинометил)-2-оксо-2H-хромен-7-ил]карбамата (**20**). Кипячение соединения (**19**) с 0,1 М водным раствором гидроксида натрия в течение 3 ч сопровождается раскрытием шестичленного цикла с последующей рециклизацией и приводит к образованию 2-[6-[(метоксикарбонил)амино]-1-бензофуран-3-ил]уксусной кислоты (**21**) с выходом 55%.

Реакция образования производного бензофурана **21**, вероятно, протекает через промежуточное образование 2-[6-[(метоксикарбонил)ами-

но]-1-бензофуран-3(2H)-илиден]уксусной кислоты [11].

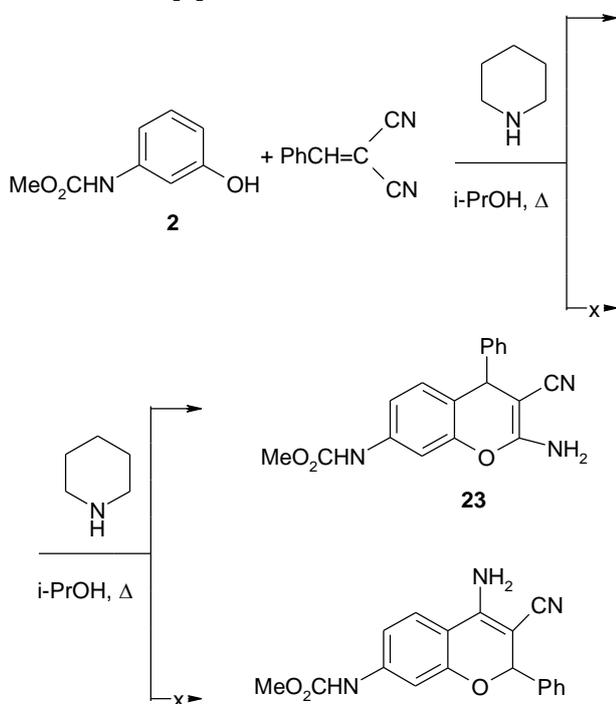
Известно, что тиоцианирование резорцина приводит к образованию 6-гидроксибензо[d][1,3]-оксатиол-2-она, разнообразные функциональные производные которого обладают широким спектром биологической активности [12,13].

С целью синтеза новых гетероциклических соединений, содержащих карбаматную группу, изучено [11] поведение в этой реакции в аналогичных условиях метил-N-(3-гидроксифенил)карбамата (**2**), тиоцианирование которого осуществлялось при помощи диородана, образующегося из роданида меди. Установлено, что реакция приводит к образованию 6-метоксикарбониламинобензо[d][1,3]оксатиол-2-она (**22**) с выходом 45%.



Таким образом, поведение метил-N-(3-гидроксифенил)карбамата (**2**) в этом превращении аналогично поведению резорцина [13].

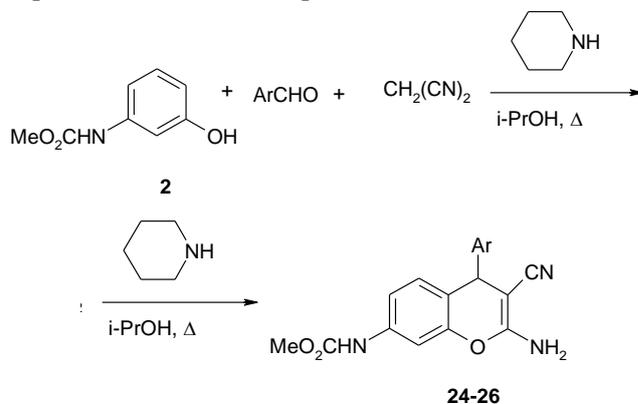
Конденсация в течение 8 ч метил-N-(*m*-гидроксифенил)карбамата (**2**) с бензилиденмалонитрилом в 2-пропанол в присутствии пиперидина приводит к получению метил-N-[2-амино-3-циано-4-фенил-4*H*-хромен-7-ил]карбамата (**23**) с выходом 78% [8].



В исследуемой реакции конденсации в принципе можно ожидать образование 2*H*-хромена или 4*H*-хромена. Выбор в пользу образования 4*H*-хромена **23** был сделан на основе сопоставления параметров спектра ЯМР <sup>1</sup>H продукта реакции, 4*H*-пиранов и 2*H*-хроменов [14,15].

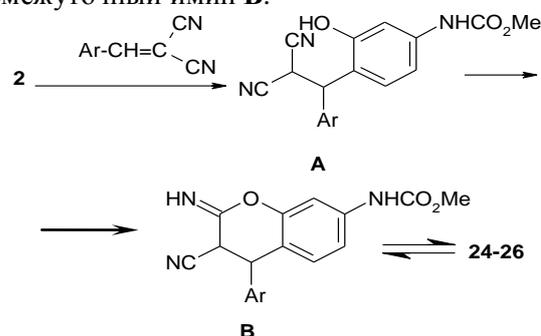
Продемонстрирована возможность получения карбаматных производных хромена по реакции трехкомпонентной конденсации метил-N-(*m*-гидроксифенил)карбамата (**2**) с арилиденмалонитрилами, образующимися при взаимодействии малонитрила с соответствующим ароматическим альдегидом в 2-пропанол в присутствии пиперидина [8]. Найдено, что эти одnoreакторные

синтезы протекают в отличие от резорцина, α-, β-нафтолов и некоторых других замещенных фенолов [16] в более жестких условиях при кипячении реакционной смеси в течение 8 ч с образованием метил-N-[2-амино-3-циано-4-Ar-4*H*-хромен-7-ил]-карбаматов (**24-26**) с хорошими выходами.



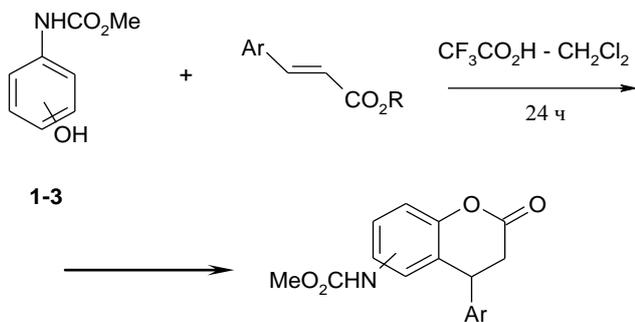
Ar=Ph (**24**), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**25**), 3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**26**)

Образование хроменов **24-26** происходит, вероятно, в результате нуклеофильного присоединения гидроксизамещенного карбамата **2** по π-дефицитному центру арилиденпроизводного малонитрила с образованием ациклического аддукта присоединения по Михаэлю **A**, который далее в результате внутримолекулярного взаимодействия превращается в аминохромен **24-26** через промежуточный имин **B**.



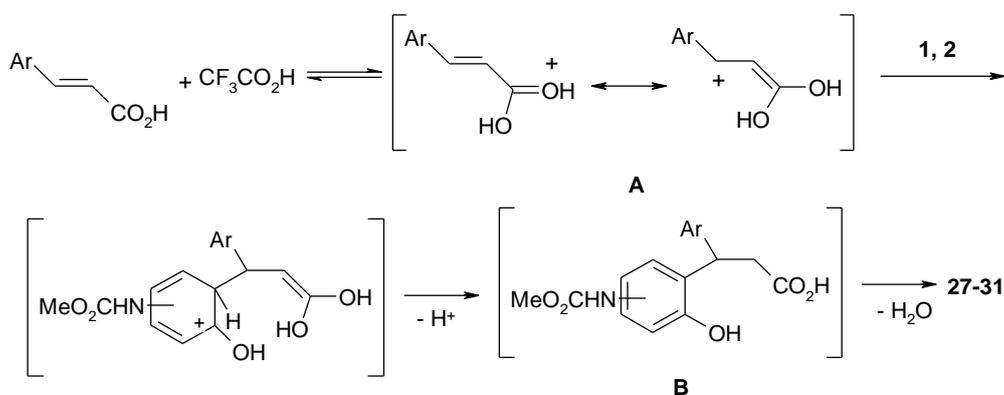
Протекание реакций конденсации карбамата **2** в более жестких условиях, вероятно, обусловлено меньшей электронодонорной активностью метоксикарбониламиногруппы по сравнению с фенольным гидроксилком.

Изучены реакции конденсации *para*-, *meta*- и *ortho*-гидроксизамещенных метил-N-фенилкарбамата (**1-3**) с 3-фенил-2-пропеновой, 3-(4-метоксифенил)-2-пропеновой, 3-(3,4-диметоксифенил)-2-пропеновой, 3-(3,4-метилendioксифенил)-2-пропеновой, 3-(2-метоксифенил)-2-пропеновой, 3-(4-бромфенил)-2-пропеновой кислотами, а также этил-3-(4-метоксифенил)-2-пропеонатом и этил-3-(4-бромфенил)-2-пропеонатом. Установлено [17], что продуктами реакций являются соответствующие дигидрокумарины **27-31**.



27-31

4-OH (1), 3-OH (2), 2-OH (3); R= H, Et  
 Ar=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 7-NHCO<sub>2</sub>Me (27);  
 Ar=3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 7-NHCO<sub>2</sub>Me (28);  
 Ar=3,4-(OCH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 7-NHCO<sub>2</sub>Me (29)  
 Ar=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 6-NHCO<sub>2</sub>Me (30);  
 Ar=3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 6-NHCO<sub>2</sub>Me (31)



Протонирование карбонильного атома кислорода коричной кислоты или ее эфира под действием трифторуксусной кислоты приводит к образованию интермедиата А, при этом электронодонорные заместители оказывают на него стабилизирующее действие и облегчают дальнейшее превращение. В то же время незамещенная фенильная и 4-бромфенильная группы не способны стабилизировать интермедиат А, поэтому 3-фенил-2-пропеновая и 3-(4-бромфенил)-2-пропеновая кислоты не конденсируются с соединениями **1, 2**. Вероятно, из-за стерических затруднений 2-метоксифенильная группа 3-(2-метоксифенил)-2-пропеновой кислоты также не может участвовать в стабилизации катионного интермедиата. Электрофильное замещение в гидроксизамещенном метил-N-фенилкарбамате **1,2** карбокатионным интермедиатом А приводит к образованию промежуточной 3-арил-3-(2-гидрокси-4(5)-метоксикарбоксамидофенил)пропановой кислоты В, которая далее подвергается внутримолекулярной гетероциклизации с отщеплением воды и образованием дигидрокумаринов **27-31**.

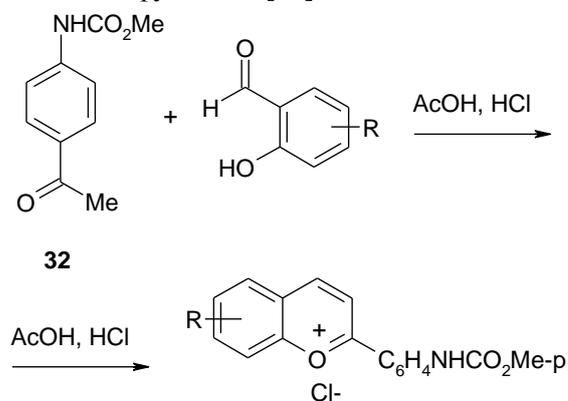
Производные салицилового альдегида широко используются в синтезе солей 2-фенилбензопирилия, проявляющих биологическую активность,

Попытки ввести в эту конденсацию метил-N-(*o*-гидроксифенил)карбамат (**3**) при варьировании электронной природы заместителя в бензольном кольце коричной кислоты или ее эфира, а также при увеличении продолжительности процесса до 72 ч не привели к успеху, что вероятно, объясняется стерическими затруднениями карбаматной группировки, находящейся в *орто*-положении к фенольному гидроксилу.

Показано также, что 3-фенил-2-пропеновая, 3-(2-метоксифенил)-2-пропеновая кислоты, 3-(4-бромфенил)-2-пропеновая кислота или ее этиловый эфир также не вступают в аналогичных условиях в конденсацию с гидроксизамещенными карбаматами **1, 2**. Полученные экспериментальные результаты согласуются с вероятным механизмом превращений, который представлен ниже:

а также применяемых в лазерной технике [18].

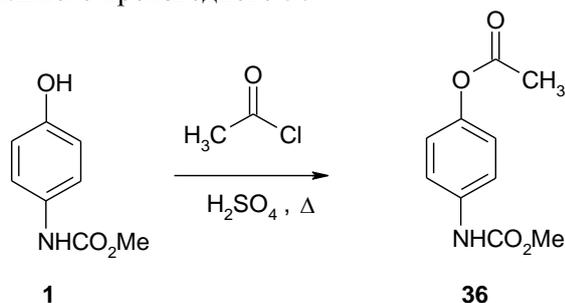
В этой связи были изучены реакции конденсации салицилового альдегида, 2,4-дигидроксибензальдегида и метил-N-(3-формил-4-гидроксифенил)карбамата с метил-N-(*n*-ацетилфенил)карбаматом (**32**) в ледяной АсОН при насыщении реакционной смеси сухим хлороводородом. Установлено, что эти реакции приводят к получению солей 2-фенилбензопирилия **33-35** с карбаматной функцией [19].



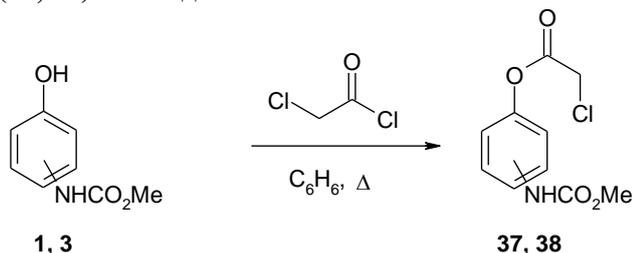
33-35

R= H (33), 7-OH (34), 7-NHCO<sub>2</sub>Me (35)

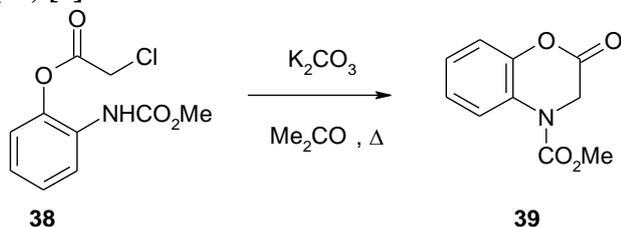
Изучено ацилирование гидроксизамещенных карбаматов ацетилхлоридом, хлорангидридом хлоруксусной кислоты и ангидридом уксусной кислоты в различных условиях [7]. При этом выявлена неэффективность катализа основаниями (пиридин, водный раствор NaOH) в реакции O-ацилирования гидроксизамещенных карбаматов. В то же время ацилирование соединения **1** ацетилхлоридом в присутствии каталитического количества концентрированной серной кислоты приводит к получению соответствующего O-ацильного производного **36**.



Ацилирование гидроксизамещенных карбаматов **1**, **3** эквимольным количеством хлорангидрида хлоруксусной кислоты при кипячении в бензоле в течение 17 ч приводит к получению 4- и 2-[(метокси-карбонил)амино]фенил-2-хлорацетатов (**37**, **38**) с выходами 52-64 %.



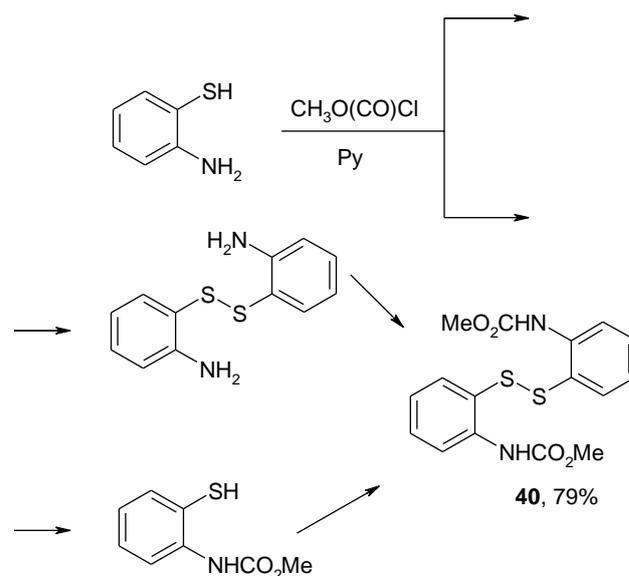
При кипячении соединения **38** в ацетоне в присутствии карбоната калия происходит реакция замыкания цикла с образованием 2-оксо-4-метоксикарбонил-2,3-дигидро-4H-1,4-бензоксазина (**39**) [7].



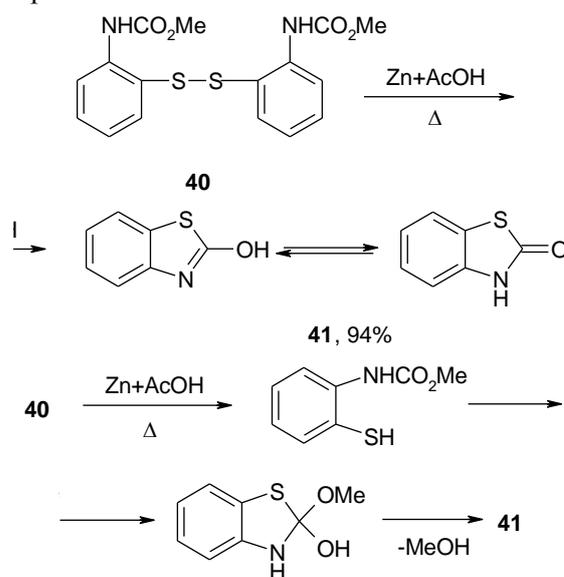
Структура соединения **39** подтверждена ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и масс-спектрами.

Производные 2-аминотиофенола как 2-аминофенола находят широкое применение в химии гетероциклических соединений [20]. Ацилирование 2-аминотиофенола протекает неоднозначно, и направление реакции зависит от условий проведения процесса и от природы ацилирующего агента

[21,22]. Авторами статьи [23] установлено, что ацилирование 2-аминотиофенола метилхлорформиатом в среде безводного пиридина, вместо ожидаемого метил N-(2-тиофенил)карбамата, приводит к получению бис-(2,2'-диметоксикарбоксамидо)фенилдисульфида (**40**), который, вероятно, образуется в результате окисления кислородом воздуха 2-аминотиофенола в дисульфид и последующего его ацилирования метилхлорформиатом по атомам азота. Отметим, что образование дисульфида в среде пиридина из 2-аминотиофенола было подтверждено в холостом эксперименте.



С целью получения из дисульфида (**40**) метил-N-(2-тиофенил)карбамата изучено его восстановление цинковой пылью в ледяной уксусной кислоте. Однако вместо ожидаемого тиола был получен 1,3-бензотиазол-2(3H)-он (**41**), существующий благодаря прототропии в виде двух таутомеров.



Образование 1,3-бензотиазол-2(3*H*)-она в этой реакции, вероятно, происходит в результате циклизации первоначально образующегося метил-*N*-(2-тиофенил)карбамата и последующего отщепления алкоксигруппы при содействии кислоты Льюиса.

#### СИНТЕЗ АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ *N,N'*-ДИМЕТОКСИКАРБОНИЛ-*n*-БЕНЗОХИНОНДИИМИНА

Хиноны и хиноидные соединения широко применяются в синтезе различных гетероциклических соединений, в частности индолов [24,25].

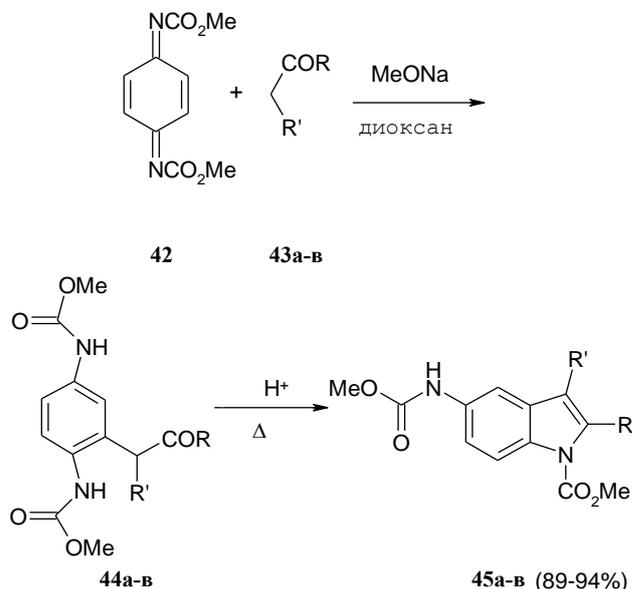
Индолы обладают разнообразной биологической активностью. Ранее авторами работ [26-28] изучены реакции циклизации в индолы аддуктов присоединения по Михаэлю некоторых β-дикарбонильных соединений к симметричному и несимметрично замещенному *N,N'*-алкоксикарбонилпроизводным *n*-бензохинондиимина. В развитие этих исследований были изучены [7, 27] реакции этого хиноидного соединения с 1-пиридин-3-ил-бутан-1,3-дионом, 1,3-индандионом, дибензилметаном, а также этил-3-аминокротонатом, 3-(диметиламино)-1-(4-метил-1,2,5-оксадиазол-3-ил)-2-пропен-1-оном, 1-(1-циклогексен-1-ил)пирролидином в присутствии эфира трехфтористого бора.

Реакции *N,N'*-диметоксикарбонил-*n*-бензохинондиимина (**42**) с 1-пиридин-3-ил-бутан-1,3-дионом (**43а**), 1,3-индандионом (**43б**) и дибензилметаном (**43в**) осуществлялись взаимодействием эквимольных количеств реагентов в диоксане при комнатной температуре в течение 8 ч в присутствии катализатора метоксида натрия. Установлено, что продуктами реакций, как и ожидалось, являются соответствующие аддукты 1,4-присоединения по Михаэлю ароматической структуры (**44а-в**) с выходом 64-84%.

Кипячением соединений (**44а,б**) в 22 %-ной соляной кислоте в течение 2-2.5 ч были получены продукты индольной циклизации (**45а,б**), причем индол (**45а**) был выделен последующей нейтрализацией кислоты 25 %-ным водным аммиаком. Аддукт (**44в**) подвергался гетероциклизации при обработке охлажденной концентрированной серной кислотой.

Реакция Неницеску является важнейшим методом синтеза 5-гидроксизамещенных индолов и бензофуранов. Возможность введения *N,N'*-диметоксикарбонил-1,4-бензохинондиимина (**42**) в реакцию с некоторыми третичными енаминокетонами показана ранее [30]. В развитие этих исследований изучено [29] взаимодействие этил-3-аминокротоната (**46а**), этил-3-(фениламино)кро-

тоната (**46б**), 1-(1-пирролидино)циклогексена (**46в**) и 3-(диметиламино)-1-(4-метил-1,2,5-оксадиазол-3-ил)-2-пропен-1-она (**46г**) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с хинондиимином (**42**), а соединения (**46г**) дополнительно с *N,N'*-добензолсульфонил-1,4-бензохинондиимином (**47**) в  $\text{AcOH}$  в присутствии  $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$  при комнатной температуре.

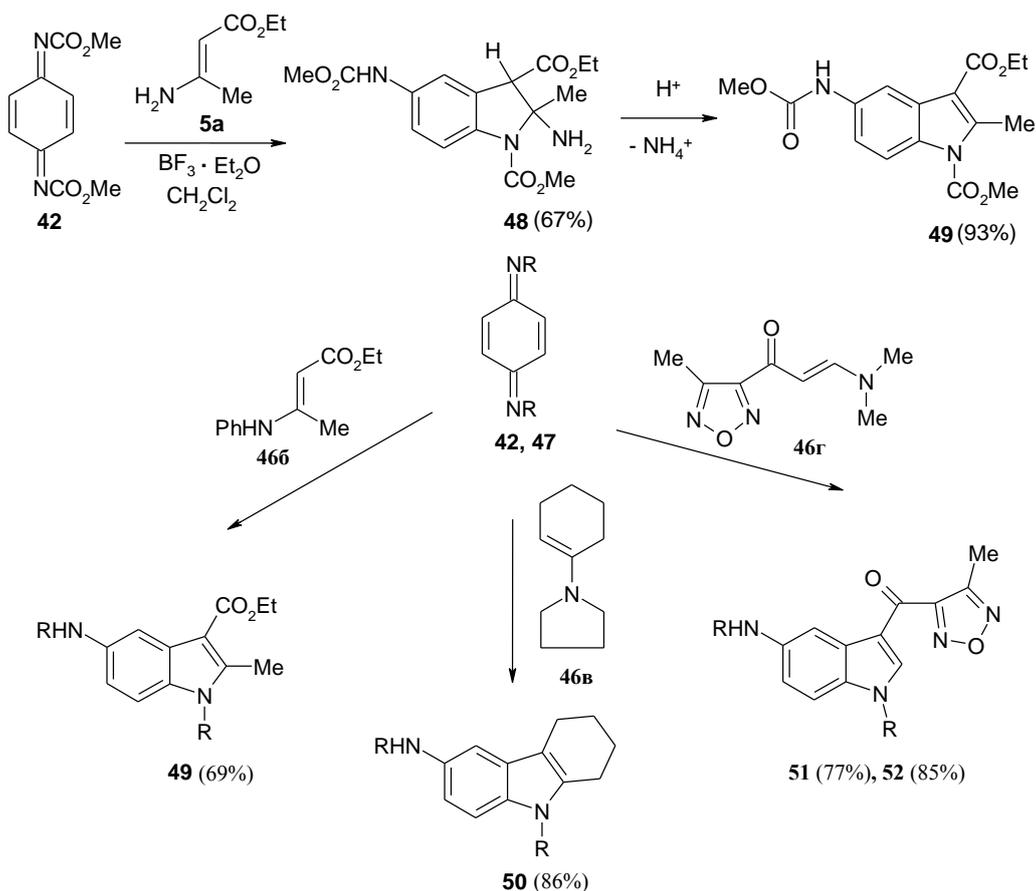


$\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{R}'=3\text{-пиридил-CO}$  (**а**);  $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$  (**б**);  
 $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\text{R}'=\text{PhCO}$  (**в**).

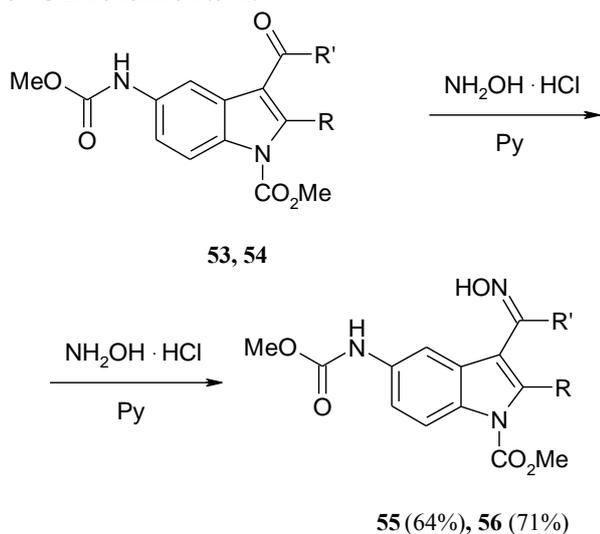
Установлено, что *n*-хинондиимин (**42**) реагирует при комнатной температуре в присутствии эфира трехфтористого бора с этил-3-аминокротонатом (**46а**) в отличие от вторичного (**46б**) и третичных (**46в,г**) енаминов с образованием 2-амино-1-метил-3-этил-5-[(метоксикарбонил)амино]-2-метил-1,3-индолиндикарбоксилата (**48**), который при кипячении в 22 %-ной  $\text{HCl}$  в течение 1 ч превращается в индол (**49**).

Реакция *n*-хинондиимина (**42**) с енаминами (**46б-г**) в аналогичных условиях, а также соединения (**47**) с енамином (**46г**) в ледяной  $\text{AcOH}$  непосредственно приводит к получению соответствующих производных индола (**48-52**) с хорошими выходами (77-86%).

Существенным недостатком производных индола с карбаматной функцией при атоме  $\text{C}^5$ , снижающим их фармакологическую ценность, является низкая растворимость. Поэтому представлялось важным осуществление их модификации с целью улучшения растворимости с введением новых фармакофорных групп. Наличие карбонильной группы при атоме  $\text{C}^3$  в индолах, полученных по реакции Михаэля *N,N'*-диметоксикарбонил-1,4-бензохинондиимина с β-дикетонами, обуславливает возможность ее трансформации в оксимную и спиртовую группы, что было продемонстрировано в работе [29].

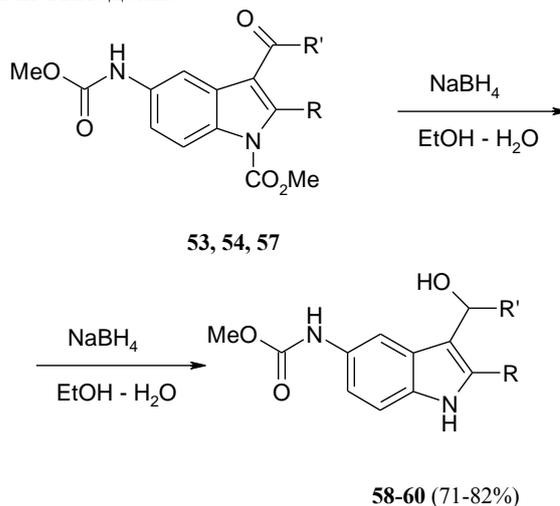


Оксимирование карбонильной группы индолов (**53,54**) проводилось при действии гидросиламина гидрохлорида в системах NaOH – EtOH, AcONa – диоксан, Py – EtOH и в присутствии пиридина. При этом наилучшие результаты получены в среде пиридина при нагревании при 50 °С в течение 1.5 ч.



Восстановление карбонильной группы в индолах (**53, 54, 57**) во вторичную спиртовую группу осуществлялось NaBH<sub>4</sub> в водно-этаноль-

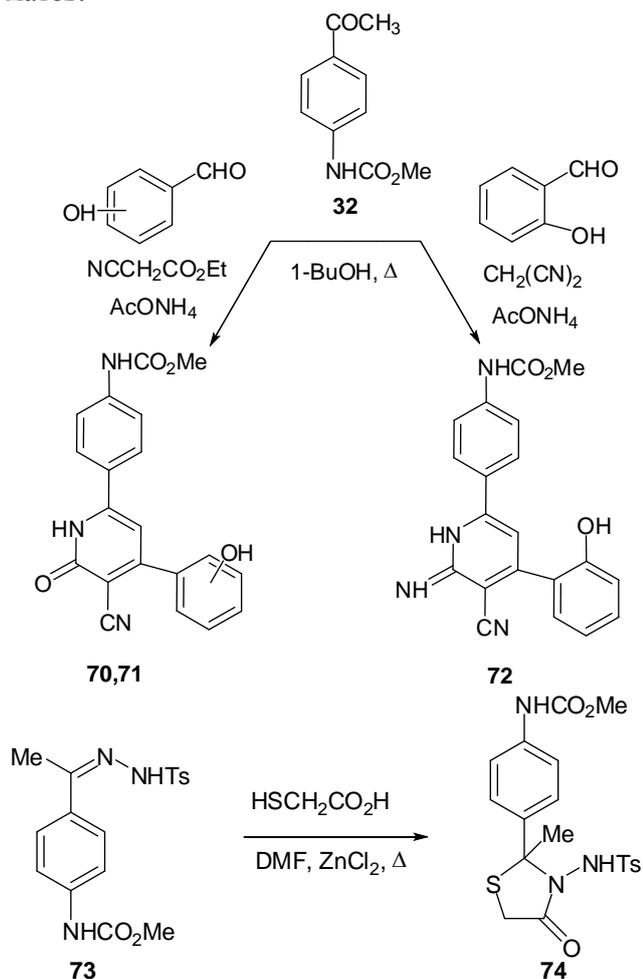
ной среде в присутствии NaOH. Показано, что реакция протекает при 60-70°С за 1 ч и сопровождается удалением метоксикарбонильной группы у пиррольного атома азота и образованием соответствующих рацемических спиртов (**58-60**) с хорошими выходами.



С целью получения нитропроизводных индолов, выявления регионарности реакции изучено [29] нитрование индолов (**53, 57**) по методу Менке при использовании нитрата меди



К числу таких активных функций относится карбонильная группа ацилпроизводных N-арилкарбаматов.



Кипячением в течение 7 ч эквимольных количеств карбонильного соединения (**32**), этилцианоацетата, салицилового альдегида или *m*-гидроксibenзальдегида и 8-кратного количества безводного  $\text{AcONH}_4$  в 1-бутаноле получены метил-N-{4-[4-(2(4)-гидроксифенил)-6-оксо-5-циано-1,6-дигидро-2-пиридинил]фенил}карбаматы (**70,71**) с выходами 68-78% [39].

Взаимодействием эквимольных количеств метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата (**32**), малонитрила, салицилового альдегида и 8-кратного избытка безводного  $\text{AcONH}_4$  в 1-бутаноле при кипячении получен метил-N-{4-[4-(2-гидроксифенил)-6-имино-5-циано-1,6-дигидро-2-пиридинил]фенил}карбамат (**72**) с выходом 64%.

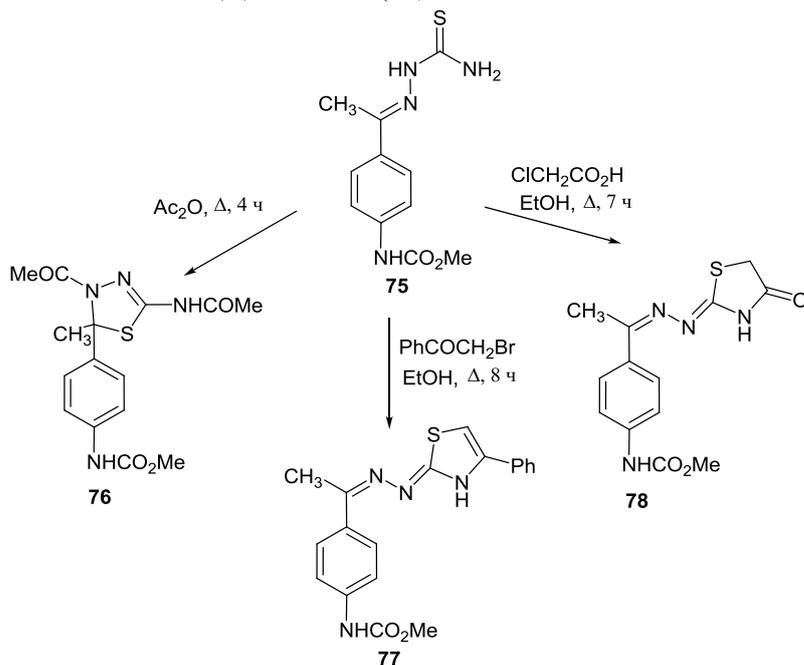
Конденсацией соединения (**32**) с тозилгидразидом в этаноле получен метил-N-[4-(1{2-[4-метилфенил]суль-

фонил}гидразоно}этил)фенил]-карбамат (**73**), при кипячении которого с 2-меркаптоуксусной кислотой в диметилформамиде в присутствии каталитического количества безводного хлорида цинка происходила гетероциклизация с образованием метил-{4-[2-метил-3-(4-метил-фенилсульфонил-амидо)-4-оксотиазолидин-2ил]-фенил}карбамата (**74**) [39].

Авторами статьи [40] исследованы закономерности синтеза оксимов, семи- и тиосемикарбазонов на основе ацилпроизводных N-фенилкарбаматов. В то же время возможность синтеза на их основе новых N-гетероциклов, в частности, производных 1,2,3-селенодиазола и 1,2,3-тиадиазола, играющих важную роль в решении многих теоретических и практических вопросов органической химии [41,42] изучено в незначительной степени.

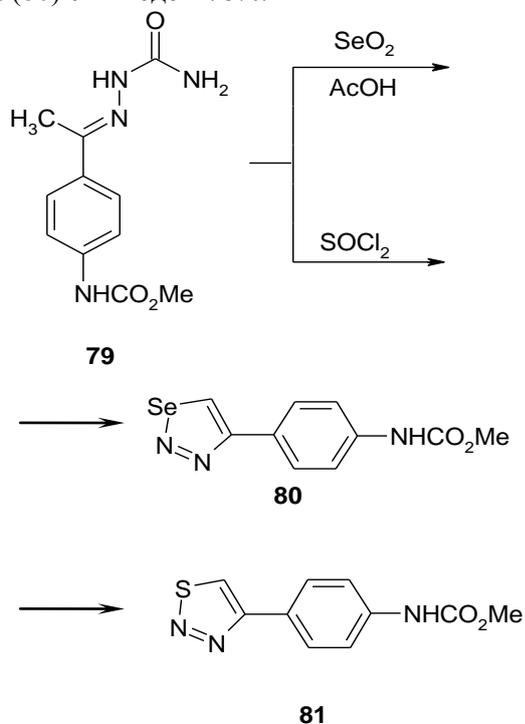
Соединения, содержащие селенодиазольное ядро, проявляют ароматический характер, но они имеют выраженную способность к элиминированию молекул азота и селена с раскрытием кольца и образованием, как ациклических соединений, так и новых гетероциклов [43]. Они являются интересными объектами изучения механизмов некоторых реакций и синтеза многих соединений, представляющих значительный практический интерес [44].

Установлено [45], что кипячение в течение 4 ч тиосемикарбазона метил-N-(4-ацетилфенил)-карбамата (**75**) в уксусном ангидриде сопровождается гетероциклизацией в результате нуклеофильной атаки атомом серы C=S группы по атому углерода иминогруппы с образованием производного 1,3,4-тиазола (**76**).



Кипячение эквимольной смеси реагентов в абсолютном этаноле в присутствии безводного ацетата натрия в течение 8 ч приводит к получению метил-N-[4-(1-{2-[4-фенил-1,3-тиазол-2(3*H*)-илиден]гидразоно}этил)фенил]карбамата (**77**). Вовлечение в эту реакцию монохлоруксусной кислоты позволило получить метил-N-(4-{1-[2-(4-оксо-1,3-тиазолан-2-илиден)гидразоно]этил}фенил)карбамат (**78**).

Изучено [45] взаимодействие семикарбазона метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата (**79**) с диоксидом селена в ледяной уксусной кислоте. Реакцию осуществляли посредством выдержки реакционной массы при интенсивном перемешивании при 60°C в течение 1 ч. Установлено, что данное превращение приводит к получению метил-N-[4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)фенил]карбамата (**80**) с выходом 78%.



Взаимодействие семикарбазона (**79**) со свежеперегранным тионилхлоридом приводит к образованию метил-N-[4-(1,2,3-тиадиазол-4-ил)фенил]карбамата (**81**) с выходом 82%.

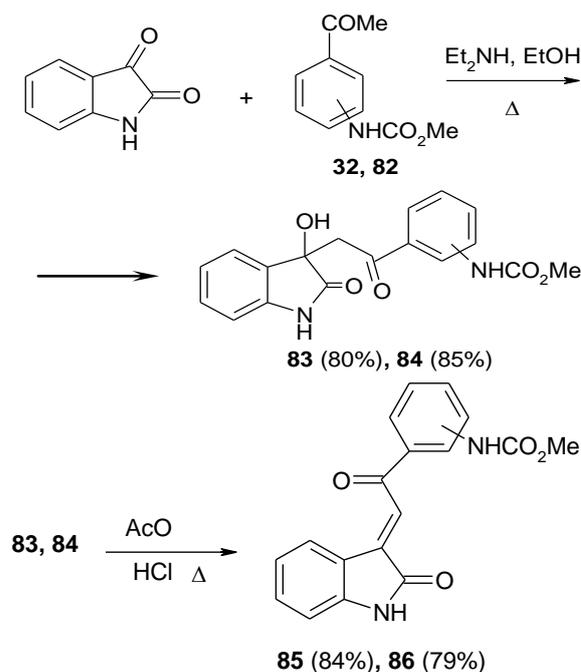
Таким образом, тиосемикарбазон и семикарбазон метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата служат удобными полупродуктами в синтезе азотистых гетероциклов с фенилкарбаматным фрагментом.

#### СИНТЕЗ ХАЛКОНОВ С КАРБАМАТНОЙ ФУНКЦИЕЙ КАК ПОЛУПРОДУКТОВ В РЕАКЦИЯХ СИНТЕЗА НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Непредельные кетоны широко используют в синтезе разнообразных гетероциклических соединений. В этой связи представлялось важным

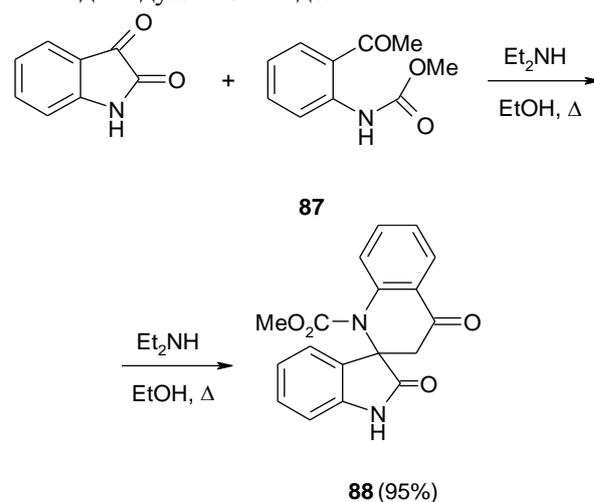
разработать синтетический подход к 3-[(*E*)-2-арил(гетарил)-2-оксоэтилиден]индолин-2-онам с карбаматной функцией.

Установлено, что конденсация индол-2,3-диона с метил-(4(3)-ацетилфенил)карбаматами (**32,82**) в присутствии диэтиламина в абсолютном этаноле с последующей дегидратацией продукта конденсации при нагревании в ледяной уксусной кислоте в присутствии концентрированной соляной кислоты приводит к получению метил-N-{4(3)-[2-(2-оксо-1,2-дигидро-3*H*-индол-3-илиден)-ацетил]фенил}карбаматов (**85, 86**) [19].



3-NHCO<sub>2</sub>Me (**32, 83, 85**) и 4-NHCO<sub>2</sub>Me (**82, 84, 86**)

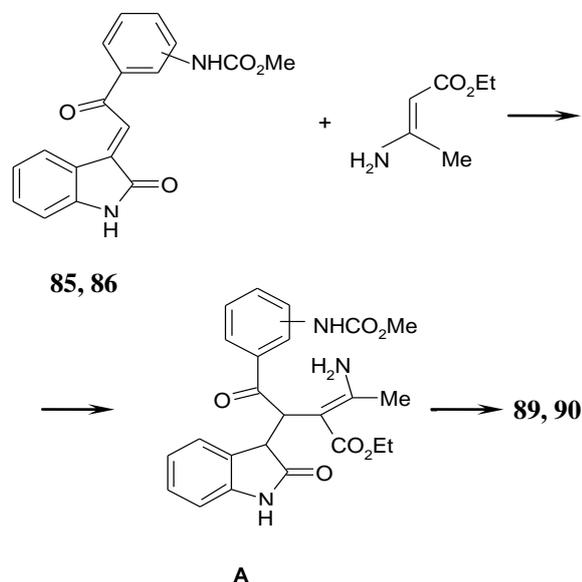
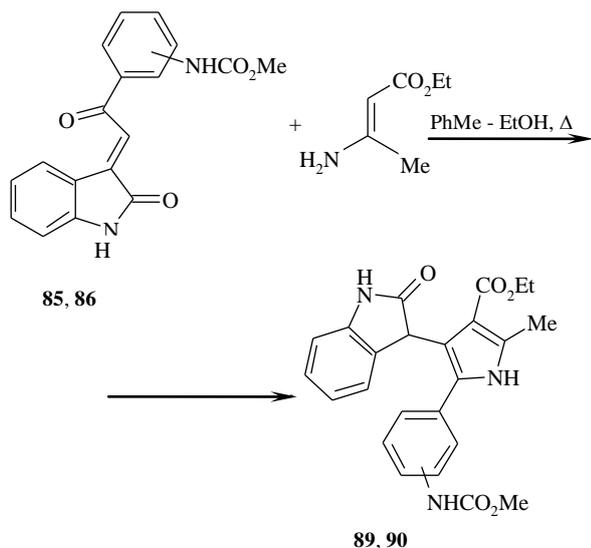
Промежуточные соединения (**83, 84**), образующиеся в ходе конденсации нами были выделены в индивидуальном виде.



В то же время нагревание эквимольных количеств изатина с метил-N-(2-ацетилфенил)карбаматом (**87**) в абсолютном этаноле в присут-

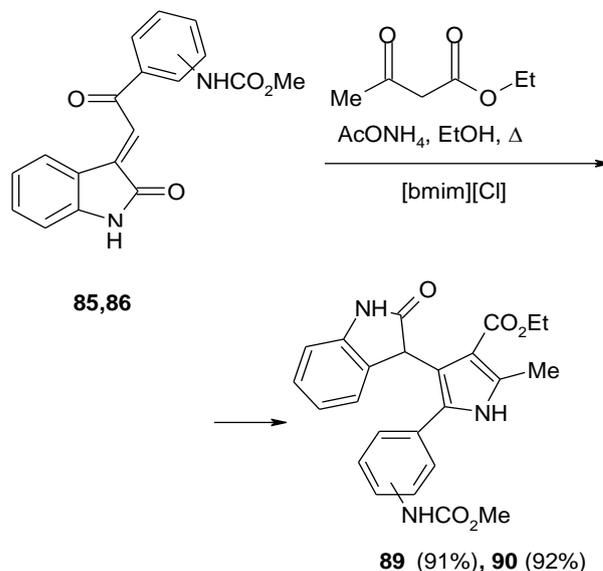
ствии диэтиламина в отличие от карбаматов (**82,83**) приводит к получению 2-оксоиндол-спиро-[3.2']-[1'-метоксикарбонил-4'-оксо-3,4-дигидро-1-(2*H*)хинолина] (**88**) [46].

Реакции метил-{4(3)-[2-(2-оксо-1,2-дигидро-3*H*-индол-3-илиден)ацетил]фенил} карбаматов (**85, 86**) с этил-3-аминокротонатом при кипячении в течение 5 ч эквимольных количеств реагентов в смеси толуол – абсолютный этанол (2:1 по объему) приводят к получению этил-5-{3(4)-[(метоксикарбонил)амино]фенил}-2-метил-4-(2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-индол-3-ил)-1*H*-пиррол-3-карбоксилатов (**89, 90**) с выходом 85-86% [47].



Образование 3-пиррол-3'-илоксиндолов (**89, 90**), вероятно, происходит в результате первоначальной атаки электроизбыточным β-углеродным атомом енамина пространственно доступного атома углерода соединений (**85, 86**), приводящей к образованию промежуточных соединений **A**, далее подвергающихся гетероциклизации.

Авторами статьи [47] изучено также взаимодействие халконов (**85, 86**) с этилацетоацетатом и ацетатом аммония в присутствии 10-30 мол.% хлорида 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия и тетрафторбората 1-*n*-октил-3-метилимидазолия.

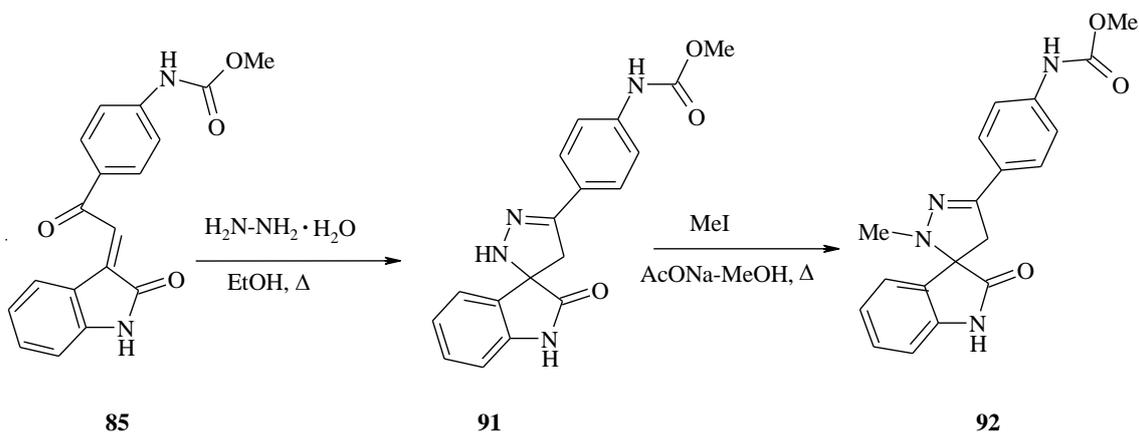


Найдено, что наименьшая продолжительность процесса (3 ч) и наибольшие выходы 3-пиррол-3'-илоксиндолов (**89,90**) наблюдаются при использовании 20 мол.% хлорида 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия. Применение тетрафторбората 1-*n*-октил-3-метилимидазолия в этих превращениях также приводит к получению пирролоиндолов (**89, 90**) с высокими выходами (88, 89% соответственно), однако продолжительность процесса при этом возрастает до 4 ч. Повышение концентрации ионной жидкости до 30 мол.% не приводит к увеличению выхода продуктов и сокращению продолжительности реакций.

Конденсации халконов с разнообразными 1,2-бинуклеофильными соединениями, такими как производные гидразина и гидроксиламина, представляют собой важный путь к синтезу пятичленных гетероциклов. Конденсацией соединения (**85**) с гидразингидратом получен 5'-(4-метоксикарбониламинофенил)-2',4'-дигидроспиро[индол-3,3'-пирразол]-2(1*H*)-он (**91**) с выходом 95% [48].

Алкилирование пирразола (**91**) метилиодидом в присутствии безводного ацетата натрия приводит к получению 5'-(4-метоксикарбониламинофенил)-2'-метил-2',4'-дигидроспиро[индол-3,3'-пирразол]-2(1*H*)-она (**92**) с выходом 75%.

3-[(*E*)-2-оксо-2-арилэтилиден]-2-индолиноны представляют собой диполярофилы, в которых отсутствует совпадение электронных и пространственных факторов, что не позволяет прогнозировать регионаправленность в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения.

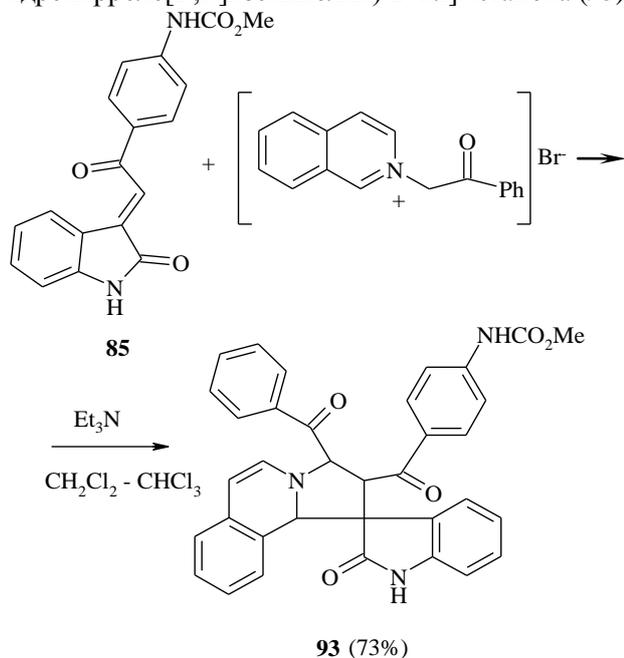


85

91

92

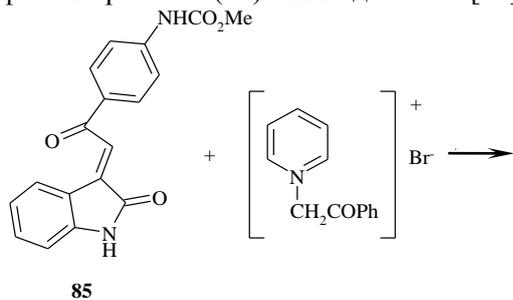
Установлено [19], что циклоприсоединение илида, генерированного из бромида фенацилизохинолиния под действием триэтиламина, к карбамату (**85**) протекает региоспецифично с образованием 3'-бензоил-5'-(4'-метоксикарбоксаминофенил)спиро[индолин-2-он-3,1'-1',2',3',10*b*'-тетрагидропирроло[2',1']изохинолин]-2'-ил]метанона (**93**).



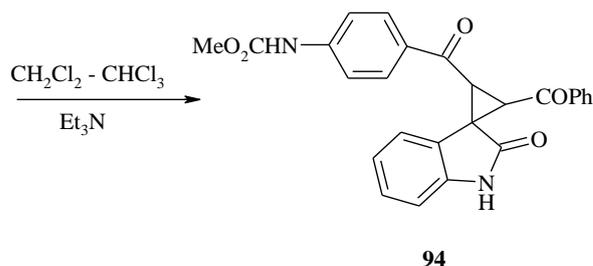
85

93 (73%)

В то же время циклоприсоединение в аналогичных условиях к дипольрофилу (**85**) илида, генерированного из бромида фенацилпиридиния, приводит к получению метил-4-(2-бензоил-2'-оксоспиро[циклопропан-1,3'-индолин]-3-илкарбонил)фенилкарбамата (**94**) с выходом 78% [49].



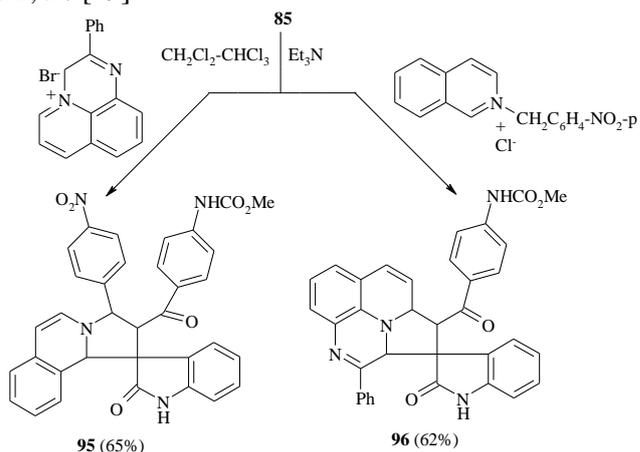
85



94

Реакция, вероятно, протекает с образованием промежуточного аддукта [3+2]-циклоприсоединения, который в условиях проведения реакции подвергается раскрытию пятичленного азогетероцикла и последующей рециклизации с отщеплением пиридина.

Циклоприсоединение N-илидов, генерированных из хлорида 4-нитробензилизохинолиния и бромида 2-фенил-3*H*-пиридо[1,2,3-*d,e*]хиноксалин-4-ония под действием триэтиламина, к соединению (**85**) протекает также региоспецифично с образованием соответствующих спиросоединений **95**, **96** [49].



95 (65%)

96 (62%)

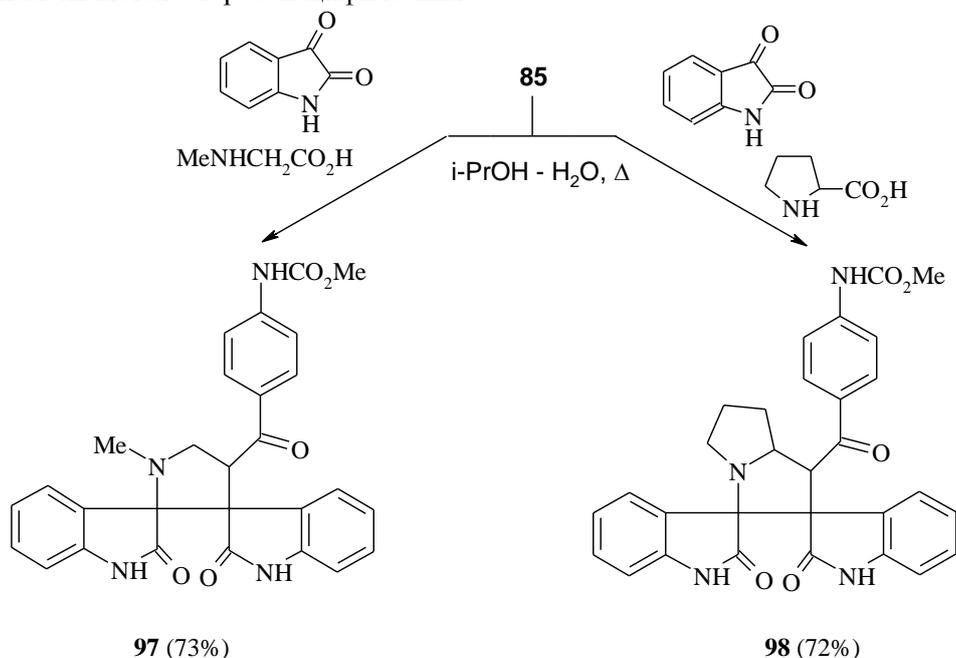
Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того факта, что региональность процесса циклоприсоединения N-илидов азотистых оснований к халкону **85** определяется пространственным фактором.

Известно, что обработка N-замещенных α-аминокислот аренкарбальдегидами приводит к

образованию высокорекреакционноспособных азометин-илидов, которые вступают в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с различными диполярофилами.

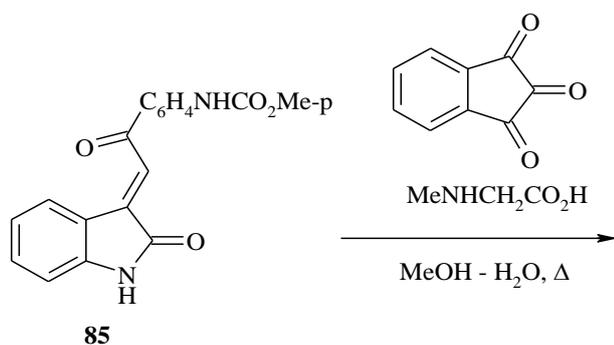
В развитие исследований по синтезу биологически активных соединений с карбаматной функцией изучены [50] закономерности трехкомпонентных реакций с участием соединения (**85**).

Ранее [51] показано, что циклоприсоединение азометин-илидов к (*Z*-) или (*E*-) оксидолиденацетофенонам является стереоспецифическим



С целью изучения регионаправленности циклоприсоединения азометин-илида, генерированного из другого карбонильного соединения, осуществлена трехкомпонентная реакция диполярофила (**85**), саркозина и нингидрина. Установлено [50], что взаимодействие протекает региоспецифично с образованием спиросоединения (**99**), которое образуется в результате реализации *син-эндо*-присоединения диполярофила к 1,3-диполю.

Для выяснения влияния положения заместителя в изатине на регионаправленность циклоприсоединения изучено [49] поведение в трехкомпонентной реакции 5-хлоризатина, 5,7-диметилизатина и 5-метил-7-хлоризатина.

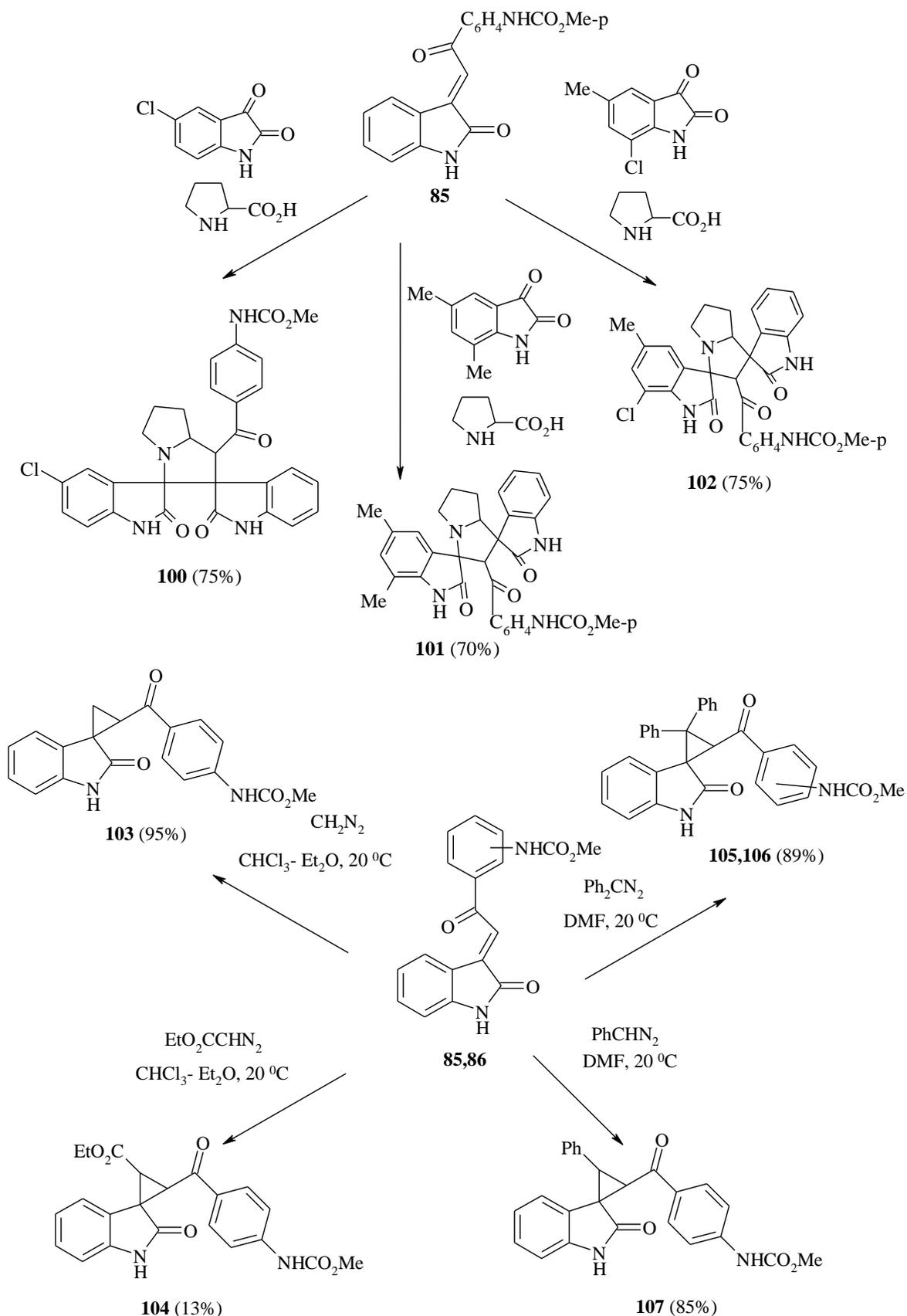


процессом, а его региоселективность существенно зависит от условий проведения реакций.

Установлено [50], что циклоприсоединение к карбамату с электронодефицитным алкенильным фрагментом (**85**) азометин-илидов, генерированных при термическом взаимодействии изатина и  $\alpha$ -аминокислот (саркозина и L-пролина), протекает региоспецифично с образованием спиросоединений (**97, 98**).

Установлено, что циклоприсоединение азометин-илида, генерированного из 5-хлоризатина, как и в случае незамещенного изатина протекает как *син-эндо*-присоединение и приводит к получению спиросоединения **100**. В то же время в случае применения 5,7-диметилизатина и 5-метил-7-хлоризатина наблюдается *син-экзо*-присоединение азометин-илида к соединению (**85**), что, вероятно, обусловлено пространственным фактором.

Полученные экспериментальные данные подтверждают факт влияния заместителя в положении 7 изатина, независимо от его электронной природы, на регионаправленность циклоприсоединения, обеспечивая *син-экзо*-присоединение соответствующего азометин-илида.



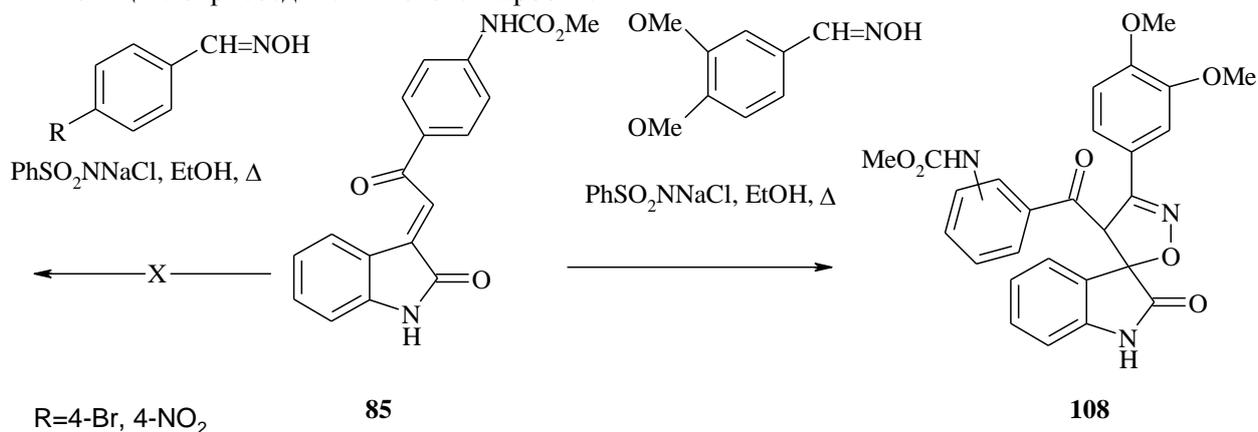
Известно, что взаимодействие диазометана с экзоциклическими непредельными кетонами, например, арилиденпроизводными инданона, флавона, тетралона, хроманона и тиохроманона

приводит к спиропиразолину, которые под действием кислот при комнатной температуре перегруппировываются в более стабильные 2-пиразолины. В то же время присоединение диазометана

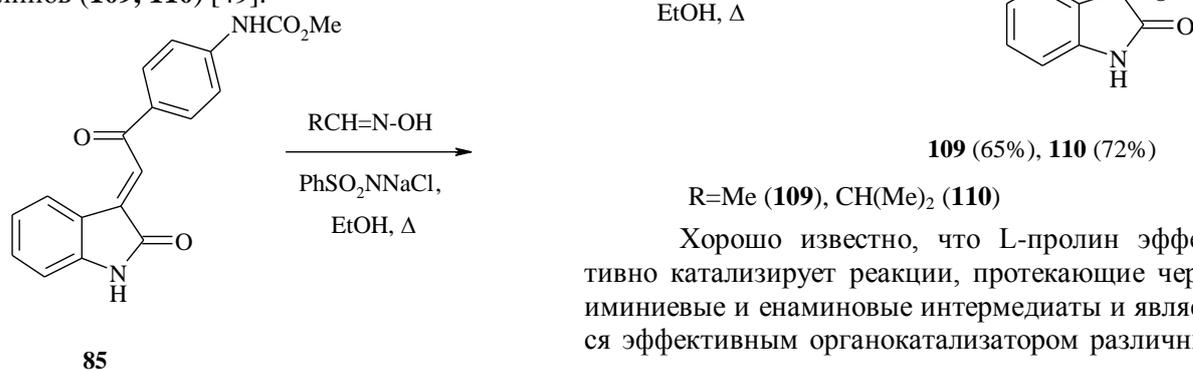
к 3-ароилметилениндол-2-ону происходит при комнатной температуре с элиминированием азота и образованием спиро[циклопропан-1,3'(3*H*)индол]-2'(1'*H*)-она [52].

Изучено [49] взаимодействие халконов (**85**, **86**) с диазометаном, этилдиазоацетатом, фенилдиазометаном и дифенилдиазометаном. Установлено, что этилдиазоацетат не реагирует с соединениями (**85**, **86**) в системе растворителей хлороформ – диэтиловый эфир при 0 ÷ -1 °С в течение 24 ч. В то же время проведение реакции при комнатной температуре сопровождается выделением азота. Дифенилдиазометан и фенилдиазометан не реагируют с соединениями (**85**, **86**) при комнатной температуре в хлороформе, однако при проведении реакции в диметилформамиде также наблюдается выделение азота. Установлено, что взаимодействие соединений (**85**, **86**), в отличие от других α,β-ненасыщенных кетонов с указанными выше диазоалканами, приводит к получению соответствующих спиросоединений с циклопропановым фрагментом (**103-107**).

Циклоприсоединение N-оксидов бензонитрилов к α,β-ненасыщенным кетонам исследовано в незначительной степени. Сообщалось о региоселективном циклоприсоединении этоксикарбонил-



В то же время кипячение соединения **85** с оксимами алифатических альдегидов в этаноле в присутствии хлорамина Б приводит к получению с хорошими выходами соответствующих спироизоксазолинов (**109**, **110**) [49].

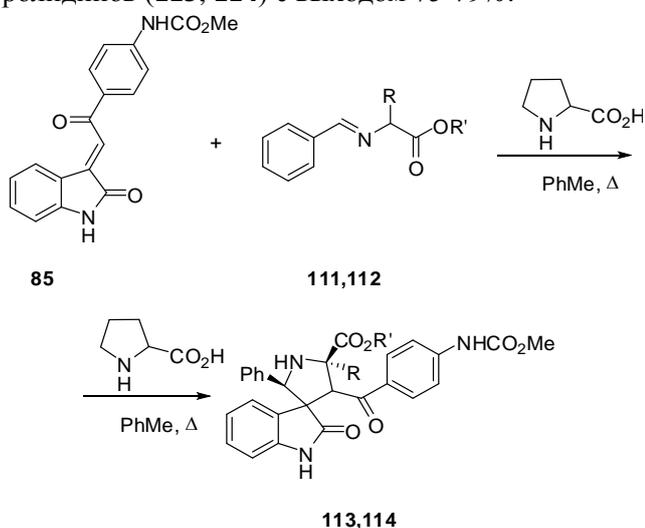


формонитрилоксида к 3-(2-арил-2-оксоэтилиден)-индол-2-онам с образованием спирооксиндолов, причем содержание одного из региоизомеров не превышало 3%. Описано циклоприсоединение к 3-[(*E*)-2-оксофенилэтилиден]-2-индолинону N-оксида 3,4-диметоксифенилкарбонитрила, генерированного из 3,4-диметоксибензальдоксима при действии хлорамина Т, протекающее региоспецифично [53].

Установлено [48], что циклоприсоединение N-оксида 3,4-диметоксифенилкарбонитрила, генерированного *in situ* из 3,4-диметоксибензальдоксима при действии тригидрата бензолсульфонилхлорамида натрия, к соединению (**85**) протекает региоспецифично в соответствии с направлением поляризации реагентов с образованием 3'-(3,4-диметоксифенил)-4'-(4-метоксикарбониламинофенил)карбонил-4'*H*-спиро[индол-3,5'-[1,2]-изоксазол]-2(1*H*)-она (**108**) с выходом 35%. Попытки ввести в реакцию с соединением (**1**) оксимы с электроноакцепторными заместителями (4-Br, 4-NO<sub>2</sub>), а также оксим *n*-анисового альдегида к успеху не привели, что, вероятно, связано с пониженной реакционной способностью образующихся *in situ* соответствующих N-оксидов бензонитрила.

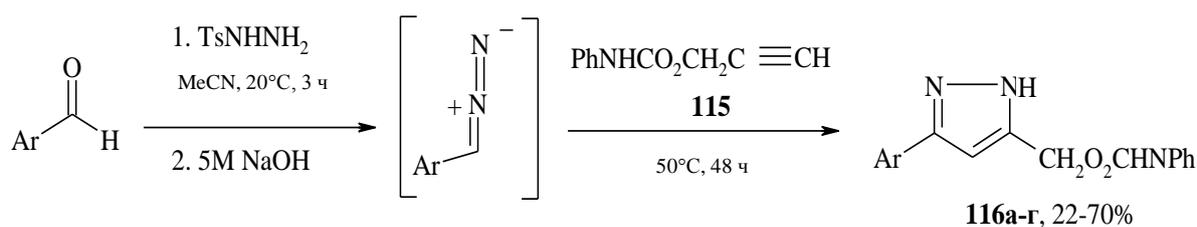
процессов [54]. Взаимодействие  $\alpha$ -аминокислоты с азометином приводит к генерации азометинового илида посредством протонирования иминиевого атома азота и депротонирования  $\alpha$ -положения азометина.

Установлено [55], что взаимодействие азометинилов, генерированных из этилового эфира 2-(бензилиденамино)уксусной кислоты (**111**) и метилового эфира 2-(фенилметилиденамино)пропановой кислоты (**112**) в присутствии L-пролина (20 мол.%), с метил N-{4-[2-(2-оксо-2,3-дигидро-1H-индол-3-илиден)ацетил]фенил}-карбаматом (**85**) в метилхлориде при комнатной температуре не происходит в течение пяти суток. В то же время кипячение реагентов в толуоле в течение 8 ч приводит к образованию рацемических спиропириролидинов (**113**, **114**) с выходом 75-79%.

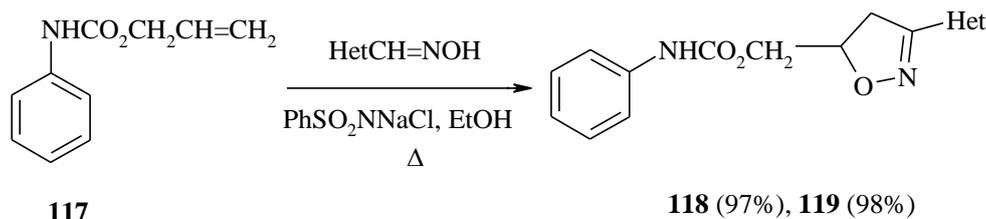


**111–114**, R=H, R'=Et, R=R'=Me

Электростатические и другие виды взаимодействий сопряженного основания энантио-



Ar=Ph (**a**), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**), 3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**b**), 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**г**)



Het=2-тиенил-(**118**); 2-пиридил-(**119**)

мерно чистой кислоты Бренстеда с азометинилом, вероятно, способствуют асимметрическому наведению и последующему 1,3-диполярному циклоприсоединению.

#### НЕЗАМЕЩЕННЫЕ О-АЛКЕНИЛЬНЫЕ И О-АЛКИНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ N-АРИЛКАРБАМАТЫ В РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

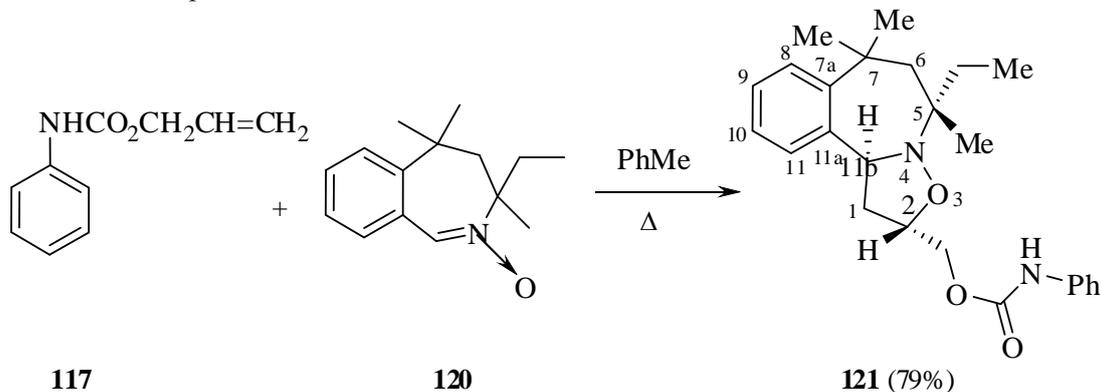
N-Арилкарбаматы, содержащие олефиновый и ацетиленовые фрагменты в карбаматной группировке являются достаточно активными диполярофилами в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения [56-60].

Изучено циклоприсоединение к пропаргил-N-фенилкарбамату (**115**) арилдиазометанов, образующихся в процессе реакции из натриевой соли тозилгидразона соответствующего ароматического альдегида [61]. Установлено, что циклоприсоединение арилдиазометанов по терминальной тройной связи диполярофила протекает региоселективно с образованием 3,5-дизамещенных пиразолов (**116a-в**).

Хорошо известны *one-pot* реакции генерирования N-оксидов аренакарбонитрилов из оксимов соответствующих альдегидов и циклоприсоединения к диполярофилам. С целью выявления границ применения данного метода изучены реакции аллил-N-фенилкарбамата (**117**) с оксимами тиофенкарбальдегида и *син*-2-пиридинкарбальдегида в присутствии хлорамина Б [49]. Установлено, что циклоприсоединение генерированных в этих условиях соответствующих гетарилнитрил-N-оксидов протекает также регионаправленно и завершается образованием соответствующих 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов (**118,119**) с высокими выходами.

Ранее было установлено, что взаимодействие аллил-N-фенилкарбамата (**117**) с N-оксидом 3,5,5-триметил-3-этил-4,5-дигидро-3H-2-бензазепина (**120**) в отличие от N-оксида 4,5-дигидро-5-метил-3H-спиро[бенз-2-азепин-3,1'-циклогексана] протекает с образованием одного стереоизомера [62,63].

Определение молекулярной структуры продукта реакции на основании данных спектров ЯМР <sup>1</sup>H и NOESY не представлялось возможным.



Диастереоселективность реакции контролирует пространственная удаленность наиболее объемных заместителей при атомах C-11b и C-5 в переходном состоянии (Et-5 *цис*-ориентирован по отношению к H-11b).

Таким образом, на примере карбамата **117** показано, что небольшие различия в стерическом объеме заместителей в положении 3 нитронов бенз-2-азепинового ряда радикально повышают диастереоселективность [3+2]-циклоприсоединения к ним алкенов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Великородов А.В., Бакова О.В., Мочалин В.Б. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 1. С. 75-78; Velikorodov A.V., Bakova O.V., Mochalin V.B. // Zhurn. Org. Khim. 2002. V. 38. N 1. P. 75-78 (in Russian).
2. Великородов А.В. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 2. С. 215-217; Velikorodov A.V. // Zhurn. Org. Khim. 2004. V. 40. N 2. P. 215-217 (in Russian).
3. Великородов А.В., Тюренков И.Н., Тимченко М.В., Перфилова В.Н. // Хим.-фарм. журн. 2005. Т. 39. № 7. С. 17-19; Velikorodov A.V., Tyurenkov I.N., Timchenko M.V., Perfilova V.N. // Khim. Pharm. Zhurn. 2005. V. 39. N 7. P. 17-19 (in Russian).
4. Великородов А.В., Имашева Н.М. // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 3. С. 375-378; Velikorodov A.V., Imasheva N.M. // Zhurn. Org. Khim. 2008. V. 44. N 3. P. 375-378 (in Russian).
5. Farrissey M.J.Ir., Nasky A.M. // Heterocyclic Chem. 1970. V. 7. N 2. P. 331-333.
6. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В 2 т. 2. Харьков: Торсинг. 1998. 592 с.; Mashkovskiy M.D. Drugs. Issue. 2. V. 2. Khar'kov: Torsing. 1998. 592 p. (in Russian).
7. Имашева Н.М. Гидроксизамещенные N-арилкарбаматы новых производных в синтезе арил- и гетарилкарбаматов. Дис. ... к.х.н. Астрахань: АГТУ. 2008. 177 с.; Imasheva N.M. Hydroxysubstituted N-arylcarbamates of new derivatives for aryl and hetarylcarbamates synthesis. Dis. ... kand. khim. nauk. Astrakhan. 2008. 177 p. (in Russian).
8. Великородов А.В., Имашева Н.М. // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 9. С. 1389-1392; Velikorodov A.V., Imasheva N.M. // Zhurn. Org. Khim. 2008. V. 44. N 9. P. 1389-1392 (in Russian).
9. Великородов А.В., Ионова В.А., Темирбулатова С.И. // ЖОрХ. 2012. Т. 48. Вып. 9. С. 1254-1256; Velikorodov A.V., Ionova V.A., Temirbulatova S.I. // Zhurn. Org. Khim. 2012. V. 48. N 9. P. 1254-1256 (in Russian).
10. Ионова В.А., Темирбулатова С.И., Ковалев В.Б., Носачев С.Б. // Естественные науки. 2012. № 3. С. 211-221; Ionova V.A., Temirbulatova S.I., Kovalev V.B., Nosachev S.B. // Estesvennyye nauki. 2012. N 3. P. 211-221 (in Russian).
11. Fall Y., Santana L., Teixeira M., Uriarte E. // Heterocycles. 1995. V. 44. N 4. P. 647-650.
12. Dash R.C., Bhosale S.H., Mahadik K.R., Dig J. // Nanomater. Bios. 2010. V. 5. N 3. P. 739-747.
13. Urushibara Y., Koga G. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1956. V. 29. P. 419-424.
14. Elgemeie G.E.H., Sallam M.M.M., Sherif S.M., Elnagdi M.H. // Heterocycles. 1985. V. 23. N 12. P. 3107-3110.
15. Elagamey A.G.A., Sawllim S.Z., El-Tawell M.A., Elnagdi M.H. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1988. V. 53. P. 1534-1538.
16. Elagamey A.G.A., El-Tawell M.A. // Indian J. Chem. Sect. B. 1990. V. 29. N 9. P. 885-886.
17. Имашева Н.М., Великородов А.В., Кривошеев О.О. // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 11. С. 1672-1674; Imasheva N.M., Velikorodov A.V., Krivosheev O.O. // Zhurn. Org. Khim. 2008. V. 44. N 11. P. 1672-1674 (in Russian).
18. Barton D., Ollis W.D. Comprehensive Organic Chemistry. Oxford: Pergamon. 1979. V. 5.

19. **Великородов А.В., Имашева Н.М., Куанчалиева А.К., Поддубный О.Ю.** // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 7. С. 975-979;  
**Velikorodov A.V., Imasheva N.M., Kuanchalieva A.K., Poddubnyi O.Yu.** // Zhurn. Org. Khim. 2010. V. 46. N 7. P. 975-979 (in Russian).
20. **Brown C., Davidson R.M.** // Adv. Heterocycl. Chem. 1985. V. 38. P. 135-176.
21. **Borate H.B., Maujan S.R., Sawargave S.P., Chandavarkar M.A., Vaiude S.R., Joshi V.A., Wakharkar R.D., Iyer R., Kelkar R.G., Chavan S.P., Kunte S.S.** // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2010. V. 20. N 2. P. 722-725.
22. **Naik S., Bhattachajya G., Kavala V.R., Patel B.K.** // Ar-kivoc. 2004. Part (i). P. 55.
23. **Великородов А.В., Куанчалиева А.К., Мелентьева Е.А., Титова О.Л.** // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 9. С. 1353-1356;  
**Velikorodov A.V., Kuanchalieva A.K., Melent'eva E.A., Titova O.L.** // Zhurn. Org. Khim. 2011. V. 47. N 9. P. 1353-1356 (in Russian).
24. **Великородов А.В., Сармин И.А., Семенова Е.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 2. С. 13-19;  
**Velikorodov A.V., Sarmin I.A., Semenova E.B.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N 2. P. 13-19 (in Russian).
25. **Великородов А.В., Бабайцев Д.Д., Мочалин В.Б.** // ЖОрХ. 2003. Т. 39. Вып. 8. С. 1271-1272;  
**Velikorodov A.V., Babaiytsev D.D., Mochalin V.B.** // Zhurn. Org. Khim. 2003. V. 39. N 8. P. 1271-1272 (in Russian).
26. **Великородов А.В., Мочалин В.Б.** // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 10. С. 1555-1558;  
**Velikorodov A.V., Mochalin V.B.** // Zhurn. Org. Khim. 1998. V. 34. N 10. P. 1555-1558 (in Russian).
27. **Великородов А.В., Мочалин В.Б.** // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 7. С. 1100-1101;  
**Velikorodov A.V., Mochalin V.B.** // Zhurn. Org. Khim. 2001. V. 37. N 7. P. 1100-1101 (in Russian).
28. **Великородов А.В., Мухин А.А., Шинкаръ Е.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 2. С. 50-52;  
**Velikorodov A.V., Mukhin A.A., Shinkar' E.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 2. P. 50-52 (in Russian).
29. **Великородов А.В., Куанчалиева А.К., Титова О.Л.** // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 7. С. 1061-1066;  
**Velikorodov A.V., Kuanchalieva A.K., Titova O.L.** // Zhurn. Org. Khim. 2010. V. 46. N 7. P. 1061-1066 (in Russian).
30. **Борисов А.М., Каманина Н.А., Великородов А.В.** // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 3. С. 415-417;  
**Borisov A.M., Kamanina N.A., Velikorodov A.V.** // Zhurn. Org. Khim. 2007. V. 43. N 3. P. 415-417 (in Russian).
31. **Куанчалиева А.К.** Синтез и превращения новых гетарилкарбаматов индольным, 1,3-бензотиазол-2(3H)оно-вым фрагментами. Дис. ... к.х.н. Астрахань: АГТУ. 2011. 148 с.;  
**Kuanchalieva A.K.** Synthesis and transformation of new hetarylcarbammates with the indole, 1,3-benzothiazole-2(3N) fragments. Dis.... kand. khim. Nauk. Astrakhan. 2011. 148 p. (in Russian).
32. **Великородов А.В., Белоконев А.Н., Максимова Т.Н., Мочалин В.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. Вып. 10-12. С. 23-28;  
**Velikorodov A.V., Belokonev A.N., Maksimova T.N., Mochalin V.B.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1994. V. 37. N 10-12. P. 23-28 (in Russian).
33. **Великородов А.В., Поддубный О.Ю.** // Труды IV междуна-род. конф. «Современные аспекты химии гетероциклов». / Под ред. В.Г. Карцева. М.: МБФНП. 2010. С. 239-242;  
**Velikorodov A.V., Poddubnyi O.Yu.** // Proceedings of IV Intern. Conf. "Modern aspects of heterocycles chemistry". / Ed. V.G. Kartseva. M.: ICSPF. 2010. P. 239-242 (in Russian).
34. **Dündar Y., Çakir B., Küpeli E., Şahin M.F.** // Turkish J. Pharm. Sci. 2006. V. 3. N 2. P. 51-61.
35. **Fife H.T., Hutchins J.E.C., Wang M.S.** // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. N 20. P. 5875-5882.
36. **Shridhar R., Perumal P.T.** // Synth. Commun. 2004. N 34. P. 735.
37. **Yous S., Wallez V., Belloir M., Caignard D.H., McCurdy C.R., Poupaert J.H.** // Med. Chem. Res. 2005. N 14. P. 158-168.
38. **Великородов А.В., Куанчалиева А.К., Ионова В.А.** // ХГС. 2012. № 11. С. 1808-1812;  
**Velikorodov A.V., Kuanchalieva A.K., Ionova V.A.** // Khim. Heterotsikl. Soed. 2012. V. 48. N 11. P. 1808-1812 (in Russian).
39. **Ионова В.А., Темирбулатова С.И., Великородов А.В., Титова О.Л., Тихонов Д.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 26-29;  
**Ionova V.A., Temirbulatova S.I., Velikorodov A.V., Titova O.L., Tikhonov D.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 2. P. 26-29 (in Russian).
40. **Witek S., Bielawski J., Bielawska A.** // Polish. J. Chem. 1981. V. 55. P. 2589-2600.
41. **Arsenyan P., Pudova O., Lukevics E.** // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43. N 27. P. 4817-4819.
42. **Arsenyan P., Oberto K., Pudova O., Lukevics E.** // Chem. Heterocycl. Comp. 2002. V. 38. N 12. P. 1437-1447.
43. **Reid D.H.** // Comp. Heterocycl. Chem. 1996. V. 4. P. 743-777.
44. **Mugesh R., DuMont W.-W., Sies U.** // Chem. Rev. 2001. V. 101. N 7. P. 2125-2179.
45. **Ионова В.А., Темирбулатова С.И., Великородов А.В., Титова О.Л., Мелентьева Е.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2013. Т. 56. Вып. 8. С. 18-21  
**Ionova V.A., Temirbulatova S.I., Velikorodov A.V., Titova O.L., Melent'eva E.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 8. P. 18-21 (in Russian).
46. **Velikorodov A.V., Kuanchalieva A.K., Ionova V.A.** // Chem. Heterocycl. Comp. 2011. V. 47. N 5. P. 647-648.
47. **Великородов А.В., Куанчалиева А.К., Ионова В.А.** // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 11. С. 1679-1681;  
**Velikorodov A.V., Kuanchalieva A.K., Ionova V.A.** // Zhurn. Org. Khim. 2011. V. 47. N 11. P. 1679-1681 (in Russian).
48. **Великородов А.В., Поддубный О.Ю., Куанчалиева А.К., Кривошеев О.О.** // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 12. С. 1816-1819;  
**Velikorodov A.V., Poddubnyi O.Yu., Kuanchalieva A.K., Krivosheev O.O.** // Zhurn. Org. Khim. 2010. V. 46. N 12. P. 1816-1819 (in Russian).
49. **Поддубный О.Ю.** Синтез азотных гетероциклов с карбонатной функцией реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения. Дис.... к.х.н. Астрахань: АГТУ. 2012. 160 с.;

- Poddubnyiy O. Yu.** Synthesis of nitrogen heterocycles with carbonate function with the reaction of 1,3-dipolar cyclo addition. Dis. ... kand. khim. nauk. Astrakhan. 2012. 160 p.
50. **Великородов А.В., Поддубный О.Ю., Кривошеев О.О., Титова О.Л.** // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 3. С. 409-411;  
**Velikorodov A.V., Poddubnyiy O.Yu., Krivosheev O.O., Titova O.L.** // Zhurn. Org. Khim. 2011. V. 47. N 3. P. 409-411 (in Russian).
  51. **Casaschi A., Desimoni G., Faita G., Invernizzi A.G., Grunanger P.** // Gazz. Chim. Ital. 1993. V. 123. P. 137-143.
  52. **Десенко С.М., Орлов В.Д.** Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов. Харьков: Фолио. 1998. 148 с.;  
**Desenko S.M., Orlov V.D.** Heterocycles on the base of aromatic non-saturated ketones. Khar'kov: Folio. 1998. 148 p. (in Russian).
  53. Selected Methods for Synthesis and Modification of Heterocycles. Ed. Kartsev. M.: IBS. 2004. V. 3. 565 p.
  54. **List B.** // Tetrahedron. 2002. V. 58. N 28. P. 5573-5590.
  55. **Великородов А.В., Поддубный О.Ю., ИONOва В.А., Титова О.Л.** // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 10. С. 1566-1567;  
**Velikorodov A.V., Poddubnyiy O.Yu., Ionova V.A., Titova O.L.** // Zhurn. Org. Khim. 2011. V. 47. N 10. P. 1566-1567 (in Russian).
  56. **Великородов А.В., Мочалин В.Б.** // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 1. С. 72-74;  
**Velikorodov A.V., Mochalin V.B.** // Zhurn. Org. Khim. 2002. V. 38. N 1. P. 72-74 (in Russian).
  57. **Великородов А.В., Мочалин В.Б.** // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 1. С. 93-96;  
**Velikorodov A.V., Mochalin V.B.** // Zhurn. Org. Khim. 2001. V. 37. N 1. P. 93-96 (in Russian).
  58. **Великородов А.В.** // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 10. С. 1539-1541;  
**Velikorodov A.V.** // Zhurn. Org. Khim. 2004. V. 40. N 10. P. 1539-1541 (in Russian).
  59. **Великородов А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 1. С. 102-104;  
**Velikorodov A.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 1. P. 102-104 (in Russian).
  60. **Имашева Н.М., Великородов А.В., Ковалев В.Б., Кривошеев О.О.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 2. С. 6-9;  
**Imasheva N.M., Velikorodov A.V., Kovalev V.B., Krivosheev O.O.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 2. P. 6-9 (in Russian).
  61. **Великородов А.В., Ковалев В.Б., Кривошеев О.О.** // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 8. С. 1217-1218;  
**Velikorodov A.V., Kovalev V.B., Krivosheev O.O.** // Zhurn. Org. Khim. 2009. V. 45. N 8. P. 1217-1218 (in Russian).
  62. **Великородов А.В., Зубков Ф.И., Ковалев В.Б.** // ЖОрХ. 2005. Т. 47. Вып. 7. С. 1115-1116;  
**Velikorodov A.V., Zubkov F.I., Kovalev V.B.** // Zhurn. Org. Khim. 2005. V. 47. N 7. P. 1115-1116 (in Russian).
  63. **Великородов А.В., Ковалев В.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 112-114;  
**Velikorodov A.V., Kovalev V.B.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 5. P. 112-114 (in Russian).
  64. **Velikorodov A.V., Zubkov F.I., Troyanov S.I., Chernyshev V.V.** // Proceedings in Advanced Research in Scientific Areas (ARSA-2012). Publishing Institution of the University of Zilina (Slovakia, 3-7 Dec., 2012). Sect. 10. P. 1592-1594.

Кафедра органической и фармацевтической химии

УДК 547.822.7

Е.В. Морозова\*, И.Е. Якунина\*, К.И. Кобраков\*, И.В. Блохин\*\*, А.Н. Шумский\*\*\*, Ю.М. Атрощенко\*  
**АНИОННЫЕ АДДУКТЫ 2-ОКСИ-3,5-ДИНИТРОПИРИДИНА В КОНДЕНСАЦИИ МАННИХА**

(\*Тулский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,

\*\*Тулский государственный университет,

\*\*\*ЗАО «Исследовательский институт химического разнообразия»)

e-mail: reaktiv@tspu.tula.ru

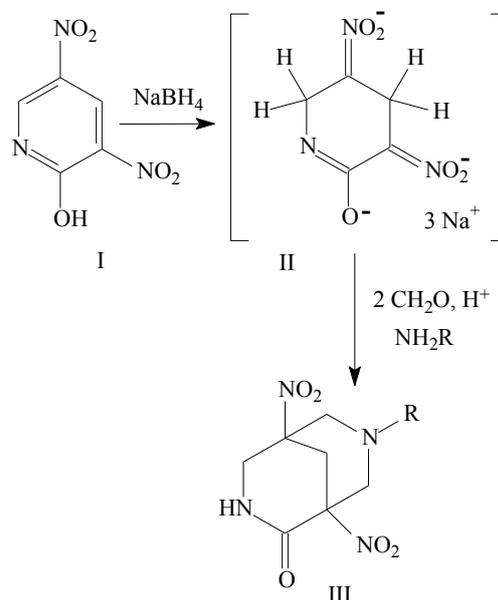
*Конденсацией Манниха анионных аддуктов 2-окси-3,5-динитропиридина синтезирован ряд производных 1,5-динитро-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-2-онов. Структура полученных соединений доказана методом ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии.*

**Ключевые слова:** 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны, 2-окси-3,5-динитропиридин, реакция Манниха

Известно, что 3,7-диазабициклононан входит в структуру скелета многих алкалоидов, например, лупанина, спартеина, анагирина, обладающих широким спектром физиологического действия (антиаритмическим, анальгезирующим, спазмолитическим, психотропным, курареподобным и др.) [1]. Так, например, спартеин проявляет ганглиоблокирующую активность, уменьшает частоту сердечных сокращений при тахикардии и используется в антиаритмических препаратах [2]. Поэтому расширение круга соединений этого класса представляется актуальной задачей. Нами осуществлен синтез 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов конденсацией Манниха анионного аддукта 2-окси-3,5-динитропиридина. Данное исследование является продолжением работ по синтезу полифункциональных производных 3-азабицикло[3.3.1]нонана из ароматических нитросоединений [3, 4].

Синтез 7-замещенных 1,5-динитро-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-2-онов (III) осуществлялся в две стадии. На первой стадии при действии NaBH<sub>4</sub> на раствор 2-окси-3,5-динитропиридина (I) происходило восстановление связей С=С ароматического кольца с образованием σ-комплекса Мейзенгеймера (II). Полученный аддукт (II) без выделения из раствора, при охлаждении, вводили в реакцию конденсации по Манниху с формальдегидом и водно-этанольным раствором первичных аминов. При подкислении реакционной смеси выпадали осадки целевых продуктов (III). Структура полученных соединений доказана методами ЯМР <sup>1</sup>H и ИК спектроскопии.

В ИК спектрах анализируемых веществ наблюдаются широкие полосы валентных колебаний связи С=О (1690 см<sup>-1</sup>). Интенсивные полосы при 1555 и 1349 см<sup>-1</sup> относятся к антисимметричному и симметричному колебаниям нитрогрупп.



R= Me (а), Et (б), All (в), Bu (г), i-Bu (д)

-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (е), -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> (ж), -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (з)

-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (и), -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (к), -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (л)

Более убедительные доказательства структуры синтезированного соединения были получены из данных спектроскопии ЯМР. Так, в спектре ЯМР <sup>1</sup>H 7-метил-1,5-динитро-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-2-она (IIIа) в ДМСО-*d*<sub>6</sub> в наиболее слабом поле при δ 8.44 м.д. наблюдается широкий сигнал протона NH, далее следуют два дублетных сигнала (<sup>2</sup>J 12.1 Гц) экваториальных и аксиальных протонов при атоме С<sup>4</sup> с химическими сдвигами δ 3.88 и δ 3.60 м.д. соответственно. Протоны метиленовых групп пиперидинового цикла (Н<sup>6</sup>, Н<sup>8</sup>, Н<sup>9</sup>) диастереотропны, поэтому их сигналы образуют группу дублетов (<sup>2</sup>J 10.5-11.3 Гц) в области δ 2.52-

3.41 м.д. Синглетный сигнал в сильном поле при  $\delta$  2.36 м.д. соответствует протонам NMe-группы.

Известно [5], что в насыщенных 3-азабицикло[3.3.1]нонанах карбо- и гетероциклические фрагменты молекул могут находиться в форме "кресло" или "ванна", комбинация которых образует четыре основные конформации. Соединения (III) имеют в своем составе хиральные центры (атомы  $C^1, N^3, C^5, N^7$ ) и, следовательно, каждая из конформаций может существовать в виде нескольких диастереомеров. Однако в спектрах ЯМР  $^1H$  бициклононанов (III) имеется один набор сигналов, свидетельствующий об образовании соединений в виде единственного стереоизомера.

Таким образом, при использовании  $NaBH_4$  происходит селективное восстановление ароматического кольца 2-окси-3,5-динитропиридина, при этом нитрогруппы не затрагиваются. Полученный гидридный  $\sigma$ -аддукт далее вступает в мультикомпонентную реакцию Манниха с формальдегидом и первичными аминами с образованием 1,5-динитро-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-2-онов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-300 в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт – ГМДС. Температуры плавления соединений измеряли на столике Кофлера фирмы Voëtius. Чистоту и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil UV-254, элюент толуол-ацетон-гептан, 4:1:1 (по объему), детектирование УФ светом или парами йода.

2-Окси-3,5-динитропиридин синтезирован нитрованием 2-оксипиридина [6]. Т.пл. 176-178°C.

**Общая методика синтеза производных 7-замещенных 1,5-динитро-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-2-онов (IIIа-л):** К раствору 1.0 г (0.005 моль) 2-окси-3,5-динитропиридина в 10 мл смеси диметилформамида и этанола 1:1 (по объему), прибавляли раствор 0.53 г (0.005 моль) карбоната натрия в 10 мл воды. При перемешивании и охлаждении льдом порциями добавляли 0.76 г (0.02 моль)  $NaBH_4$ , поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 10 – 15°C. Перемешивание продолжали 5-10 мин, при этом ярко-оранжевая окраска раствора переходила в бледно-желтую. Процесс восстановления контролировали методом ТСХ по исчезновению пятна исходного 2-окси-3,5-динитропиридина. Затем к реакционной смеси приливали охлажденный до 5°C раствор 2.5 мл 32%-ного формальдегида (0.03 моль) и 0.015 моль гидрохлорида или свободного амина в 8 мл смеси этанол-вода 1:1 (по объему). С помощью 20%-ного раствора ортофосфорной кислоты

pH реакционного раствора доводили до 4.0, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой. Соединения III перекристаллизовывали из пропанола-2.

**7-Метил-1,5-динитро-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-2-он (IIIа).** Выход 82%, т. пл. 195-196°C,  $R_f$  0.27. ЯМР  $^1H$  спектр (300.13 МГц, ДМСО -  $d_6$ ,  $\delta$ , м.д): 8.44 ш.с (1H, NH), 3.88 д (1H,  $H^4_e, ^2J$  12.1 Гц), 3.60 д (1H,  $H^4_a, ^2J$  12.1 Гц), 3.32 д (1H,  $H^6_e, ^2J$  10.5 Гц), 2.52 д (1H,  $H^6_a, ^2J$  10.5 Гц), 3.41 д (1H,  $H^8_e, ^2J$  10.5 Гц), 2.61 д (1H,  $H^8_a, ^2J$  10.5 Гц), 3.37 д (1H,  $H^9_e, ^2J$  11.3 Гц), 2.84 д (1H,  $H^9_a, ^2J$  11.3 Гц), 2.36 с (3H, NCH<sub>3</sub>).

**7-Этил-1,5-динитро-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-2-он (IIIб).** Выход 77%, т. пл. 183-184°C,  $R_f$  0.35. ЯМР  $^1H$  спектр (300.13 МГц, ДМСО -  $d_6$ ,  $\delta$ , м.д): 8.46 ш.с (1H, NH), 3.90 д (1H,  $H^4_e, ^2J$  12.1 Гц), 3.57 д (1H,  $H^4_a, ^2J$  12.1 Гц), 3.35 д (1H,  $H^6_e, ^2J$  10.2 Гц), 2.61 д (1H,  $H^6_a, ^2J$  10.2 Гц), 3.45 д (1H,  $H^8_e, ^2J$  10.5 Гц), 2.68 д (1H,  $H^8_a, ^2J$  10.5 Гц), 3.38 д (1H,  $H^9_e, ^2J$  11.3 Гц), 2.88 д (1H,  $H^9_a, ^2J$  11.3 Гц), 2.59 м (2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.0 т (3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $^3J$  7.0 Гц).

**7-Аллил-1,5-динитро-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-2-он (IIIв).** Выход 78%, т. пл. 124-125°C,  $R_f$  0.24. ЯМР  $^1H$  спектр (300.13 МГц, ДМСО -  $d_6$ ,  $\delta$ , м.д): 8.49 ш.с (1H, NH), 3.91 д (1H,  $H^4_e, ^2J$  12.1 Гц), 3.57 д (1H,  $H^4_a, ^2J$  12.1 Гц), 3.33 д (1H,  $H^6_e, ^2J$  10.5 Гц), 2.62 д (1H,  $H^6_a, ^2J$  10.5 Гц), 3.47 д (1H,  $H^8_e, ^2J$  10.5 Гц), 2.67 д (1H,  $H^8_a, ^2J$  10.5 Гц), 3.38 д (1H,  $H^9_e, ^2J$  11.3 Гц), 2.89 д (1H,  $H^9_a, ^2J$  11.3 Гц), 3.21 д (2H, NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>,  $^3J$  7.3 Гц), 5.77 д.д.т (1H, NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>,  $^3J$  17.2; 9.1; 7.3), 5.25 д (1H<sub>exo</sub>, NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>,  $^3J$  17.2 Гц), 5.21 д (1H<sub>endo</sub>, NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>,  $^3J$  9.1 Гц).

**7-Бутил-1,5-динитро-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-2-он (IIIг).** Выход 70%, т. пл. 151-152°C,  $R_f$  0.46. ЯМР  $^1H$  спектр (300.13 МГц, ДМСО -  $d_6$ ,  $\delta$ , м.д): 8.48 ш.с (1H, NH), 3.89 д (1H,  $H^4_e, ^2J$  12.1 Гц), 3.54 д (1H,  $H^4_a, ^2J$  12.1 Гц), 3.33 д (1H,  $H^6_e, ^2J$  10.7 Гц), 2.59 д (1H,  $H^6_a, ^2J$  10.7 Гц), 3.44 д (1H,  $H^8_e, ^2J$  10.5 Гц), 2.66 д (1H,  $H^8_a, ^2J$  10.5 Гц), 3.37 д (1H,  $H^9_e, ^2J$  11.3 Гц), 2.88 д (1H,  $H^9_a, ^2J$  11.3 Гц), 2.52 м (2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.4 м (2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25 м (2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.86 т (3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $^3J$  7.0 Гц).

**7-Изобутил-1,5-динитро-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-2-он (IIIд).** Выход 68%, т. пл. 126-127°C,  $R_f$  0.52. ЯМР  $^1H$  спектр (300.13 МГц, ДМСО -  $d_6$ ,  $\delta$ , м.д): 8.52 ш.с (1H, NH), 3.92 д (1H,  $H^4_e, ^2J$  12.4 Гц), 3.54 д (1H,  $H^4_a, ^2J$  12.4 Гц), 3.32 д (1H,  $H^6_e, ^2J$  10.5 Гц), 2.62 д (1H,  $H^6_a, ^2J$  10.5 Гц), 3.42 д (1H,  $H^8_e, ^2J$  10.5 Гц), 2.67 д (1H,  $H^8_a, ^2J$  10.5 Гц), 3.38 д (1H,  $H^9_e, ^2J$  11.3 Гц), 2.89 д (1H,  $H^9_a, ^2J$  11.3 Гц).

$^2J$  11.3 Гц), 2.27 м (2Н,  $NCH_2CH(CH_3)_2$ ), 1.77 м (1Н,  $NCH_2CH(CH_3)_2$ ), 0.82 т (6Н,  $NCH_2CH(CH_3)_2$ ),  $^3J$  7.0 Гц).

**7-Изопентил-1,5-динитро-3,7-диазацикло[3.3.1]нонан-2-он (ШЕ).** Выход 67%, т. пл. 117-119°C,  $R_f$  0.58. ЯМР  $^1H$  спектр (300.13 МГц, ДМСО -  $d_6$ ,  $\delta$ , м.д): 8.47 ш.с (1Н, NH), 3.90 д (1Н,  $H^4_e$ ,  $^2J$  12.1 Гц), 3.55 д (1Н,  $H^4_a$ ,  $^2J$  12.1 Гц), 3.36 д (1Н,  $H^6_e$ ,  $^2J$  10.2 Гц), 2.59 д (1Н,  $H^6_a$ ,  $^2J$  10.2 Гц), 3.45 д (1Н,  $H^8_e$ ,  $^2J$  10.5 Гц), 2.66 д (1Н,  $H^8_a$ ,  $^2J$  10.5 Гц), 3.38 д (1Н,  $H^9_e$ ,  $^2J$  11.8 Гц), 2.88 д (1Н,  $H^9_a$ ,  $^2J$  11.8 Гц), 2.51 м (2Н,  $NCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ ), 1.54 м (1Н,  $NCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ ), 1.31 м (2Н,  $NCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ ), 0.86 т (6Н,  $NCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ ),  $^3J$  6.4 Гц).

**7-(3-Метоксипропил)-1,5-динитро-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-2-он (ШЖ).** Выход 70%, т. пл. 95-97°C,  $R_f$  0.47. ЯМР  $^1H$  спектр (300.13 МГц, ДМСО -  $d_6$ ,  $\delta$ , м.д): 8.49 ш.с (1Н, NH), 3.90 д (1Н,  $H^4_e$ ,  $^2J$  12.4 Гц), 3.56 д (1Н,  $H^4_a$ ,  $^2J$  12.4 Гц), 3.33 д (1Н,  $H^6_e$ ,  $^2J$  10.2 Гц), 2.62 д (1Н,  $H^6_a$ ,  $^2J$  10.2 Гц), 3.43 д (1Н,  $H^8_e$ ,  $^2J$  10.5 Гц), 2.70 д (1Н,  $H^8_a$ ,  $^2J$  10.5 Гц), 3.38 д (1Н,  $H^9_e$ ,  $^2J$  11.3 Гц), 2.88 д (1Н,  $H^9_a$ ,  $^2J$  11.3 Гц), 3.30 т (2Н,  $NCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ,  $^3J$  6.4 Гц), 3.21 ш.с (3Н,  $NCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ), 2.57 м (2Н,  $NCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ), 1.65 м (2Н,  $NCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ).

**7-(3-Метоксиэтил)-1,5-динитро-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-2-он (ШЗ).** Выход 63%, т. пл. 160-161°C,  $R_f$  0.36. ЯМР  $^1H$  спектр (300.13 МГц, ДМСО -  $d_6$ ,  $\delta$ , м.д): 8.45 ш.с (1Н, NH), 3.89 д (1Н,  $H^4_e$ ,  $^2J$  12.1 Гц), 3.58 д (1Н,  $H^4_a$ ,  $^2J$  12.1 Гц), 3.37 д (1Н,  $H^6_e$ ,  $^2J$  10.5 Гц), 2.71 д (1Н,  $H^6_a$ ,  $^2J$  10.5 Гц), 3.51 д (1Н,  $H^8_e$ ,  $^2J$  10.7 Гц), 2.74 д (1Н,  $H^8_a$ ,  $^2J$  10.7 Гц), 3.41 д (1Н,  $H^9_e$ ,  $^2J$  11.3 Гц), 2.86 д (1Н,  $H^9_a$ ,  $^2J$  11.3 Гц), 3.44 т (2Н,  $NCH_2CH_2OCH_3$ ,  $^3J$  5.4 Гц), 3.23 ш.с (3Н,  $NCH_2CH_2OCH_3$ ), 2.79 м (2Н,  $NCH_2CH_2OCH_3$ ).

**7-Втор-бутил-1,5-динитро-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-2-он (ШИ).** Выход 60%, т. пл. 169-170°C,  $R_f$  0.41. ЯМР  $^1H$  спектр (300.13 МГц, ДМСО -  $d_6$ ,  $\delta$ , м.д): 8.46 ш.с (1Н, NH), 3.91 д, 3.88 д (1Н,  $H^4_e$ ,  $^2J$  12.4 Гц), 3.56 д, 3.49 д (1Н,  $H^4_a$ ,  $^2J$  12.4 Гц), 3.24 д, 3.21 д (1Н,  $H^6_e$ ,  $^2J$  10.7 Гц), 2.76 д, 2.73 д (1Н,  $H^6_a$ ,  $^2J$  10.7 Гц), 3.38 д (1Н,  $H^8_e$ ,  $^2J$  11.3 Гц), 2.87 д (1Н,  $H^8_a$ ,  $^2J$  11.3 Гц), 3.35 д, 3.32 д (1Н,  $H^9_e$ ,  $^2J$  10.7 Гц), 3.01 д, 2.94 д (1Н,  $H^9_a$ ,  $^2J$  10.7 Гц), 2.68 м (1Н,  $NCH(CH_3)CH_2CH_3$ ), 1.48 м, 1.39 м (1Н<sub>exo</sub>,  $NCH(CH_3)CH_2CH_3$ ), 1.27 м (1Н<sub>endo</sub>,  $NCH(CH_3)CH_2CH_3$ ), 0.92 д.д (3Н,  $NCH(CH_3)CH_2CH_3$ ,  $^3J$  6.7 Гц,  $^4J$  1.6 Гц), 0.83 т, 0.80 т (3Н,  $NCH(CH_3)CH_2CH_3$ ,  $^3J$  7.0 Гц).

**7-Пентил-1,5-динитро-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-2-он (ШК).** Выход 55%, т. пл. 90 - 91 °С,  $R_f$  0.47. ЯМР  $^1H$  спектр (300.13 МГц, ДМСО -  $d_6$ ,  $\delta$ , м.д): 8.48 ш.с (1Н, NH), 3.90 д (1Н,  $H^4_e$ ,  $^2J$  12.4 Гц), 3.54 д (1Н,  $H^4_a$ ,  $^2J$  12.4 Гц), 3.35 д (1Н,  $H^6_e$ ,  $^2J$  10.5 Гц), 2.59 д (1Н,  $H^6_a$ ,  $^2J$  10.5 Гц), 3.44 д (1Н,  $H^8_e$ ,  $^2J$  10.5 Гц), 2.67 д (1Н,  $H^8_a$ ,  $^2J$  10.5 Гц), 3.38 д (1Н,  $H^9_e$ ,  $^2J$  11.3 Гц), 2.88 д (1Н,  $H^9_a$ ,  $^2J$  11.3 Гц), 1.53 м (2Н,  $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 1.42 м (2Н,  $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 1.27 м (2Н,  $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 1.23 м (2Н,  $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 0.86 т (3Н,  $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ,  $^3J$  7.3 Гц).

**7-(3-Этоксипропил)-1,5-динитро-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-2-он (ШЛ).** Выход 57%, т. пл. 123-124°C,  $R_f$  0.31. ЯМР  $^1H$  спектр (300.13 МГц, ДМСО -  $d_6$ ,  $\delta$ , м.д): 8.49 ш.с (1Н, NH), 3.90 д (1Н,  $H^4_e$ ,  $^2J$  12.1 Гц), 3.56 д (1Н,  $H^4_a$ ,  $^2J$  12.1 Гц), 3.33 д (1Н,  $H^6_e$ ,  $^2J$  10.7 Гц), 2.57 д (1Н,  $H^6_a$ ,  $^2J$  10.7 Гц), 3.43 д (1Н,  $H^8_e$ ,  $^2J$  10.7 Гц), 2.70 д (1Н,  $H^8_a$ ,  $^2J$  10.7 Гц), 3.38 д (1Н,  $H^9_e$ ,  $^2J$  11.6 Гц), 2.88 д (1Н,  $H^9_a$ ,  $^2J$  11.6 Гц), 3.40 м (2Н,  $NCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$ ,  $^3J$  6.4 Гц), 3.36 м (2Н,  $NCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$ ), 2.59 м (2Н,  $NCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$ ), 1.64 м (2Н,  $NCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$ ), 1.09 т (3Н,  $NCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$ ,  $^3J$  7.0 Гц).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зефилов Н.С., Рогозина С.В. // Успехи химии. 1973. № 42. С. 423-441; Zefirov N.S., Rogozina S.V. // Russian Chemical Reviews. 1973. V. 42. N 3. P. 190-198.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В 2-х частях. М.: Медицина. 1998. Ч. I. 736 с.; Mashkovskiy M.D. Drugs. Part 1,2. М.: Meditsina. 1998. Part 1. 736 p. (in Russian).
3. Атрощенко Ю.М., Кобраков К.И., Медведева А.Ю., Шахкельдян И.В., Шумский А.Н., Якунина И.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 24-28; Atroshchenko Yu.M., Kobrakov K.I., Medvedeva A.Yu., Shakhkel'dyan I.V., Shumskiy A.N., Yakunina I.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 24-28 (in Russian).
4. Якунина И.Е., Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М., Борбулевич О.Я., Нестеров В.В., Копышев М.В., Троицкий Н.А., Ефремов Ю.М., Алифанова Е.Н., Субботин В.А. // ЖОрХ. 2004. № 40. С. 266-274; Yakunina I.E., Shakhkeldyan I.V., Atroshchenko Yu.M., Borbulevich O.Ya., Nesterov V.V., Kopyshev M.V., Troitskiy N.A., Efremov Yu.A., Alifanova E.N., Subbotin V.A. // Russian Journal of Organic Chemistry. 2004. V. 40. N 2. P. 239-246.
5. Zefirov N. S., Palyulin V. A. // Topics in Stereochemistry. 1991. № 20. С. 171-230.
6. Методы получения химических реактивов и препаратов. / Под ред. Р.П. Ластовского. М.: ИРЕА. 1971. Вып. 23. 179 с.; Methods of obtaining chemical reagents and preparations. Ed. R.P. Lastovskiy. М.: IREA. 1971. N 23. 179 p. (in Russian).

Ю.Б. Румянцева, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель, А.С. Фролов, Д.А. Шабалина, Н.Е. Скотникова

## СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОПЕРОКСИДА ИЗОПРОПИЛТОЛУОЛА

(Ярославский государственный технический университет)  
e-mail: koshelgn@ystu.ru

*Приведена обобщенная схема превращений *n*-изопропилтолуола (ИПТ) в процессе его жидкофазного окисления. Обоснована возможность получения высокоселективного крезола и ацетона, диметилтолилкарбинола, изопропилтолуола – ценных продуктов органического синтеза, полученных разложением третичного гидропероксида изопропилтолуола (ГП ИПТ).*

**Ключевые слова:** жидкофазное окисление, изопропилтолуол, гидропероксид, крезол, изопропилтолуол

Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов до гидропероксидов и их последующее направленное превращение лежат в основе получения ценных продуктов органического синтеза. В промышленных масштабах реализован процесс получения стирола и  $\alpha$ -метилстирола дегидратацией метилфенилкарбинола и диметилфенилкарбинола, получаемых на основе гидропероксидов этилбензола и изопропилбензола [1, 2].

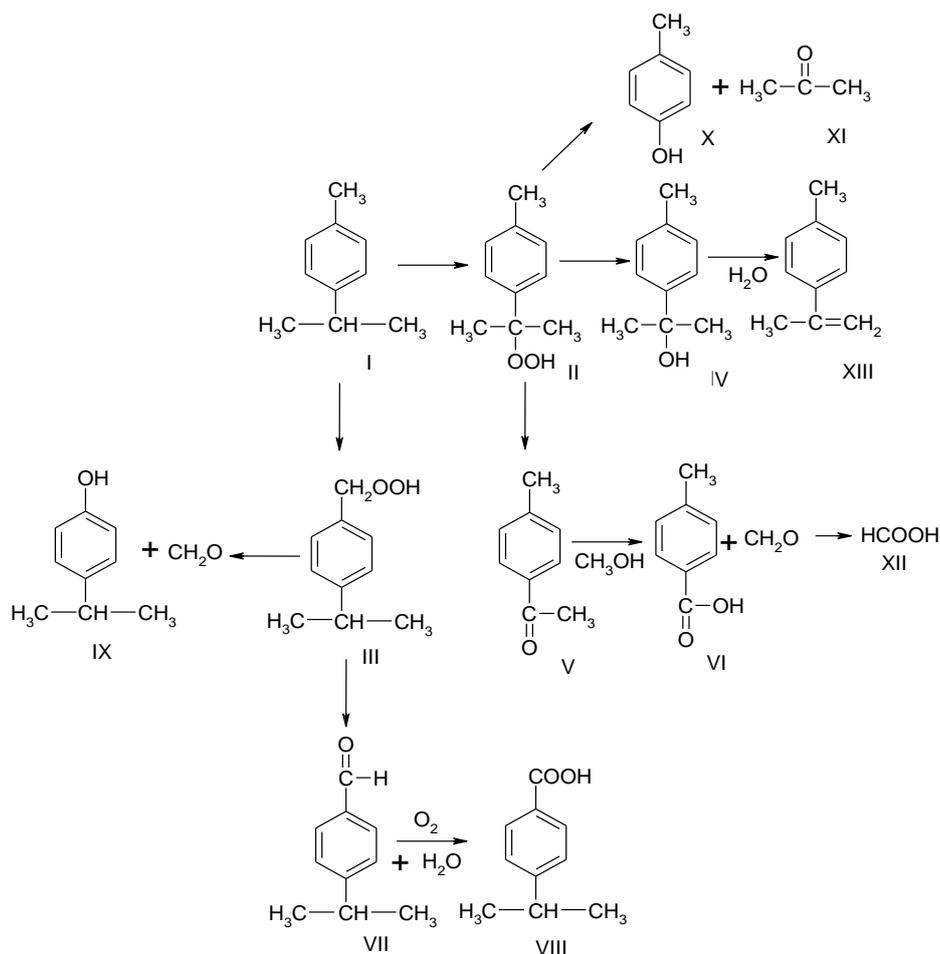
Расширить это важное техническое направление получения крупнотоннажных продуктов органического синтеза можно за счет использования других алкилароматических углеводородов и их гидропероксидов. В связи с этим, научный и практический интерес представляет использование ГП ИПТ для получения метильных производных фенола, ароматических спиртов и стирольных мономеров, обладающих ценными потребительскими свойствами [3]. К сожалению, этот путь использования ГП ИПТ в нефтехимическом синтезе до сих пор не реализован. Связанно это, прежде всего с тем, что при жидкофазном окислении ИПТ селективность образования третичного ГП ИПТ (II) крайне незначительна и, как правило, не превышает 60-65 % [4]. Наряду с третичным ГП ИПТ (II), образуется до 20 % вторичного ГП ИПТ (III). Причина этого явления состоит в том, что, наряду с изопропильной группой, находящейся в молекуле ИПТ, окислению подвергается и метильная группа.

Основываясь на многочисленных исследованиях механизма реакции жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов [5] и полученных нами экспериментальных данных [6,7], схема окислительных превращений *n*-ИПТ может быть представлена следующим образом (схема).

Начальным актом окисления ИПТ (I) является образование гидропероксидов двух типов:

третичного (II) и вторичного (III). На более глубоких стадиях окисления третичный ГП ИПТ (II) может распадаться на диметилтолилкарбинол (ДМФК) (IV) и метилацетофенон (МАФ) (V), содержание которых в продуктах окисления составляет примерно 10-15 и 2-5 % соответственно. Карбинол (IV) в процессе окисления может претерпевать дальнейшее превращение до кетона (V). Окисление (V) до толуиловой кислоты (VI) сопровождается образованием формальдегида с последующим его окислением в муравьиную кислоту (VII). При распаде вторичного ГП ИПТ (III) образуется куминовый альдегид (VII), который является источником образования куминовой кислоты (VIII). Наличие муравьиной (XII), толуиловой (VI) и куминовой (VIII) кислот приводит к распаду третичного ГП ИПТ (II) до крезола (X) и ацетона (XI), а вторичного ГП ИПТ – до изопропилфенола (IX). Образующиеся в процессе соединения (IX) и (X), как известно, являются ингибиторами радикально-цепных реакций окисления. При проведении окисления ИПТ при температуре более 150°C возможна дегидратация ДМТК (IV) с образованием изопропенилтолуола ( $\alpha$ -метилвинилтолуола) (XIII).

Для получения ГП ИПТ проводили жидкофазное окисление ИПТ в присутствии фталимидных катализаторов в интервале температур 80–120 °C в течение 90 мин до конверсии ИПТ 20–25 % с селективностью образования третичного ГП ИПТ 90-95 % [8]. При этом удается практически полностью исключить образование вторичного ГП ИПТ (III). Побочными продуктами окисления ИПТ являются ДМТК (IV) и МАФ (V). Из продуктов жидкофазного окисления третичная ГП ИПТ (II) была извлечена экстракцией водным раствором метанола с эффективностью 93-95 % [9]. После отгонки водного раствора метанола был получен ГП ИПТ (II) с концентрацией 98 %, который подвергли далее ряду химических превращений.



Одним из важных направлений превращения ГП ИПТ (II) является его кислотное разложение до крезоло (X) и ацетона (XI). Реакцию проводили с использованием 10 % раствора серной кислоты в ацетоне из расчета 1 % масс. от ГП ИПТ (II) при температуре 40°C. Выходы крезоло (X) и ацетона (XI) составили 95 и 98 %, соответственно, при полной конверсии ГП (II).

ДМТК (IV) был получен восстановлением ГП ИПТ (II) водородом в жидкой фазе в присутствии палладиевого катализатора при температуре 20 – 40 °С и атмосферном давлении. Этот метод синтеза спиртов хорошо зарекомендовал себя при восстановлении гидропероксидов циклоалканов C8-C12 до циклических спиртов [10]. ДМТК (IV) далее подвергали дегидратации над катализатором  $Al_2O_3$  при температуре 300-350 °С и разбавлении водяным паром. Карбинол (IV) гладко дегидратировался в изопропилтолуол (XIII) с количественным выходом и полной конверсией спирта.

Следует отметить, что все изученные превращения ГП ИПТ (II) протекают в мягких условиях (низкая температура, атмосферное давление) и сопровождаются полной конверсией исходных

веществ и количественными выходами конечных продуктов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление ИПТ проводили по методике, описанной в работе [8]. Из продуктов жидкофазного окисления ИПТ жидкостной экстракцией 80 % -ным раствором водного метанола [9] и последующей ректификацией водно-метанольного экстракта был выделен ГП ИПТ (II) с эффективностью более 92-95%. Полученный продукт содержал 95 % ГП ИПТ (II):  $T_{кип.} = 88 - 91^{\circ}C$ ,  $n_D^{20} = 1,5207$ ,  $d_4^{25} = 1.0403$ .

Кислотное разложение полученной выше ГП ИПТ (II) в виде 15-25 %-ного раствора его в изопропилтолуоле, осуществляли при температуре 40°C в присутствии  $H_2SO_4$  в количестве 1 % масс. от ГП в течение 15-20 мин. Содержание крезоло и ацетона в продуктах реакции определяли методом ГЖХ. Выход крезоло и ацетона составил 95 и 98 % соответственно. Крезоло выделяли из реакционной массы после ее нейтрализации ректификацией под вакуумом. Крезоло (X):  $T_{кип.} = 200-204^{\circ}C$ , спектр ЯМР  $^1H$  2.13 (s,  $CH_3$ ); 8.87 (s,

ОН); 6.47 (d 3,4H); 6.73 (d, 2,5H); 6.75 (s, 5H). Наличие бензольного кольца в ИК спектре характеризуется полосами 1610, 1570, 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Восстановление ГП ИПТ (II) в ДМТК (IV) проводили в реакторе, снабженном мешалкой и устройством для подачи водорода. В реактор загружали 100 г оксидата ИПТ, содержащего 25 % ГП ИПТ и 7 % масс. катализатора – КПП. Реакцию проводили в течение 40 мин при 40°C. Реакционную массу после отделения катализатора подвергали ректификации под вакуумом. Получен ДМТК с выходом 97%.  $T_{\text{кип}} = 82-84$  °C,  $n_D^{20} = 1,5195$ ,  $d_4^{20} = 0,902$ , С (найдено, %) 80,1; Н 9,38. С (вычислено, %) 80,00; Н 9,3.

Дегидратацию ДМТК (IV) в изопропенилтолуол (XIII) проводили в контактной трубчатой печи над катализатором  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в паровой фазе при 350°C с объемной скоростью 0,5 л/л катализатора в час при разбавлении водяным паром 1:3 по весу. После дегидратации углеводородный слой отделяли от водного, ректификацией под вакуумом выделяли соединение (XIII), выход которого составил 98-99 %. Изопропенилтолуол (XIII):  $T_{\text{кип}} = 72-73$  °C при 12 мм.рт.ст.,  $n_D^{20} = 1,5330$ ,  $d_4^{20} = 0,908$ . Найдено, %: С 91,00; Н 9,00. Вычислено, %: С 91,00; Н 9,00.

#### ВЫВОДЫ

Приведена обобщенная схема механизма реакции жидкофазного окисления ИПТ, предусматривающая промежуточное образование вторичного и третичного ГП ИПТ. Показано, что на основе направленных превращений третичного ГП ИПТ с количественными выходами могут быть получены крезол и ацетон (кислотное разложение), а так же ДМТК (каталитическое восстановление). Дегидратацией ДМТК синтезирован изопропенилтолуол (аналог  $\alpha$ -метилстирола) – перспективный мономер для получения синтетических каучуков общего назначения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия. 1974. 376 с.;  
Kharlampovich G.D., Churkin Yu.V. Phenols. M.: Khimiya. 1974. 376 p. (in Russian).

2. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. М.: Наука. 2003. 556 с.;  
Braginskiy O.B. World oil-chemical industry. M.: Nauka. 2003. 556 p. (in Russian).
3. Сидоров В.А. // Химическая промышленность. 1963 г. № 7. С. 481–488;  
Sidorov V.A. // Khimich. Promyshlennost. 1963. № 7. P. 481 – 488 (in Russian).
4. Харлампович Г.Д., Хангай З.К., Московских В.В. // Труды НИИНефтехим. 1967. Вып.2. С. 44-47;  
Kharlampovich G.D., Khangaiy Z.K., Moskovskikh V.V. // Trudy NIINevtekhim. 1967. N 2. P. 44-47 (in Russian).
5. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майдус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука. 1965. 375 с.;  
Emanuel N.M., Denisov E.T., Maiyus Z.K. Chain reactions of hydrocarbons oxidation in liquid phase. M.: Nauka. 1965. 375 p. (in Russian).
6. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Екимова И.Д., Лебедева Н.В., Кошель С.Г., Плахтинский В.В. // Катализ в промышленности. 2010. № 3. С. 26 – 29;  
Koshel G.N., Smirnova E.V., Kurganova E.A., Ekimova I.D., Lebedeva N.V., Koshel S.G., Plakhtinskiy V.V. // Katalys v Promyshlennosti. 2010. N 3. P. 26 – 29 (in Russian).
7. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Плахтинский В.В., Шетнев А.А., Кошель С.Г., Данилова О.А. // Химическая технология. 2009 . № 12. Т. 10. С. 719–722;  
Koshel G.N., Smirnova E.V., Kurganova E.A., Plakhtinskiy V.V., Shetnev A.A., Koshel S.G., Danilova O.A. // Khimicheskaya. Tekhnologiya. 2009. N 12. V. 10. P. 719 – 722 (in Russian).
8. Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Ершова А.А., Струнова Ю.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 146-147;  
Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Koshel G.N., Ivanova A.A., Ershova A.A., Strunova Yu.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. N 11. V. 54. P. 146–147 (in Russian).
9. Иванова А.А., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Тарасов А.В., Кошель Г.Н., Петренчук Ю.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 57-59;  
Ivanova A.A., Kurganova E.A., Rumyantseva Yu.B., Tarasov A.V., Koshel G.N., Petrenchuk Yu. A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. Вып. 11. V. 55. P. 57–59 (in Russian).
10. Соколов А.Н., Кошель Г.Н., Антонова Т.Н., Гурский Р.Н. // Вопросы кинетики и катализа (Кинетика и катализ процессов с участием молекулярного водорода). Межвуз. сб. научн. тр. Иваново. 1985. С. 61-65;  
Sokolov A.N., Koshel G.N., Antonova T.N., Gurskiy R.N. // Problems of kinetics and catalysis (Kinetics and catalysis of processes with a participation of molecular hydrogen). Inter Universities Coll. Ivanovo. 1985. P. 61-65 (in Russian).

Кафедра общей и физической химии

Г.З. Раскильдина\*, А.М. Сулейманова\*\*, А.Н. Казакова\*\*\*, Н.Г. Григорьева\*\*,  
Б.И. Кутепов\*\*, С.С. Злотский\*\*\*

### КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛКОКСИНОРБОРНАНОВ

(\*Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с  
опытно-экспериментальным производством АН РБ,

\*\*Институт нефтехимии и катализа РАН,

\*\*\*Уфимский государственный нефтяной технический университет)

e-mail: graskildina444@mail.ru

*Изучено взаимодействие норборнена со спиртами в присутствии цеолитного катализатора H-Beta, протекающее с образованием соответствующих простых эфиров.*

**Ключевые слова:** норборнен, цеолит, димеры, простые эфиры

#### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что спирты присоединяются по двойной углерод-углеродной связи норборнена в присутствии минеральных или органических кислот с образованием соответствующих простых эфиров [1]. Представляется перспективным применение в указанных реакциях гетерогенных катализаторов, в том числе, цеолитных, кислотные свойства которых можно варьировать в широких пределах [2, 3]. К настоящему времени известно большое количество химических превращений, катализируемых цеолитами [4-6], однако их применение в синтезе алкоксинорборнанов не описано.

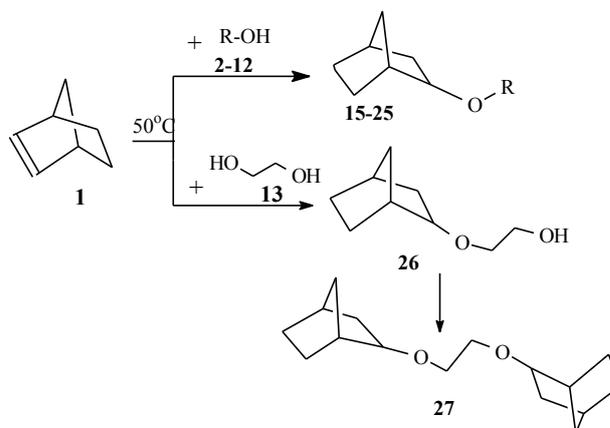
В данной работе приводятся результаты взаимодействия норборнена со спиртами различного строения (алифатическими, циклическими, ароматическими, непредельными, диолами) в присутствии цеолитного катализатора H-Beta.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Найдено, что цеолит H-Beta катализирует взаимодействие норборнена **1** с первичными спиртами **2-12**, диолом **13** и циклогексанолом **14** с образованием с высоким выходом и селективностью соответствующих простых эфиров (схема 1).

Реакция с реагентами **2-12** проходит за 5-6 часов в мягких условиях: 50-80°C, 20-30% мас. катализатора, мольное соотношение норборнен : спирт от 1:1 до 1:3. При этом достигается полная конверсия норборнена **1** (таблица), а селективность образования эфиров **15-25** составляет 80-98%.

Лучшие выходы алкоксипроизводных **15-25** наблюдаются при 3-х кратном избытке спирта. При эквивалентном соотношении реагентов (таблица) возрастает выход побочных продуктов – нортрициклана (НТЦ), образующегося в результате внутримолекулярной циклизации норборнена, и димеров норборнена (ДМ).



R= Me (**2**, **15**); Et (**3**, **16**); Pr (**4**, **17**); n-Bu (**5**, **18**);  
Pen (**6**, **19**); He (**7**, **20**); Hp (**8**, **21**); Oc (**9**, **22**);  
De (**10**, **23**); Bn (**11**, **24**); All (**12**, **25**).

Схема 1  
Scheme 1

Норборнен **1** взаимодействует со спиртами наиболее селективно при 50-60°C (таблица). Повышение температуры приводит к увеличению скорости побочных реакций, в результате чего в реакционной массе возрастает выход продуктов превращения норборнена – НТЦ и ДМ.

В реакции норборнена **1** с этиленгликолем **13** повышение температуры способствует образованию диэфиров **27** (таблица).

Отметим, что взаимодействие норборнена с алифатическими спиртами C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> в присутствии катионита КУ-2-8 в H<sup>+</sup>-форме приводит, помимо алкоксинорборнанов, к диалкиловым эфирам [8].

Другая особенность реакции, протекающей под действием катионита КУ-2-8, заключается в том, что при взаимодействии соединения **1** с этиленгликолем **13** образуются моноэфиры этиленгликоля **26** и диэтиленгликоля **32**, а также норборнеол **33**. Присутствие воды в реакционной массе объясняется (схема 2) циклоконденсацией

этиленгликоля до 1,4-диоксана с образованием диэтиленгликоля и его производных [8].

Таблица

Взаимодействие норборнена 1 со спиртами 2-14 (условия реакции: норборнен : спирт = 1 : 3 моль, 20% мас. катализатора Н-Beta, 5 ч)

Table. The interaction of norbornene 1 with alcohols 2-14 (condition of reactions: norbornene: alcohol = 1 : 3 mol, 20 wt% of Н-Beta catalyst, 5 hours)

Спирт	Т, °С	Конверсия 1, %	Селективность, %		
			Эфир	НГЦ	ДМ
2	80	96	84 (15)	12	4
3	80	93	92 (16)	8	-
4	80	88	87 (17)	13	-
5	50	70	98 (18)	2	-
	80	96	93 (18)	7	-
	80*	98	77 (18)	17	6
6	80	93	86 (19)	14	-
7	80	95	92 (20)	9	-
8	80	99	90 (21)	10	-
9	80	99	89 (22)	11	-
10	80	99	87 (23)	13	-
11	80	99	95 (24)	5	-
12	50	78	90 (2)	8	2
13	50	80	92 (26) 5 (27)	2	2
	60	88	84 (26) 12 (27)	1	3
	80	92	58 (26) 32 (27)	3	7
14	80	97	- 41** (29,30,31)	4	56

Примечание: \*мольное соотношение 1:BuOH = 1:1; \*\*димеры циклогексена

Note: \*mole ratio of 1:BuOH = 1:1; \*\*cyclohexene dimers

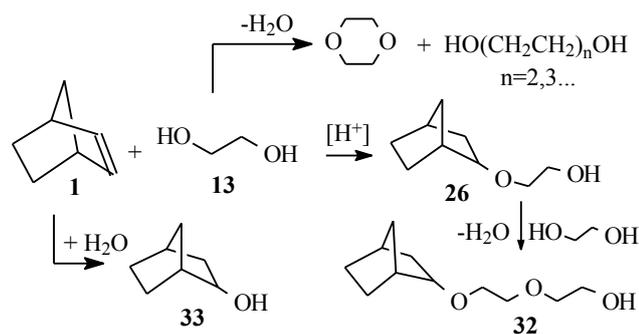


Схема 2  
Scheme 2

Установлено, что взаимодействие норборнена 1 с циклогексанолом 14, катализируемое цеолитом Н-Beta, не приводит к образованию эфиров. В продуктах реакции обнаружены только димеры циклогексена (ЦГ): 1,1'-бициклогексан-1-ен (29), 1,1'-бициклогексан-2-ен (30), 1,1'-бициклогексан-3-ен (31) и норборнена 1: (Z),syn-2,2'-норборниден (28а), (E),syn-2,2'-норборниден (28б), (Z),anti-2,2'-норборниден (28в), (E),anti-2,2'-норборниден (28г) (схема 3).

Основными реакциями в данном случае являются дегидратация спирта 14 и димеризация норборнена 1 и циклогексена.

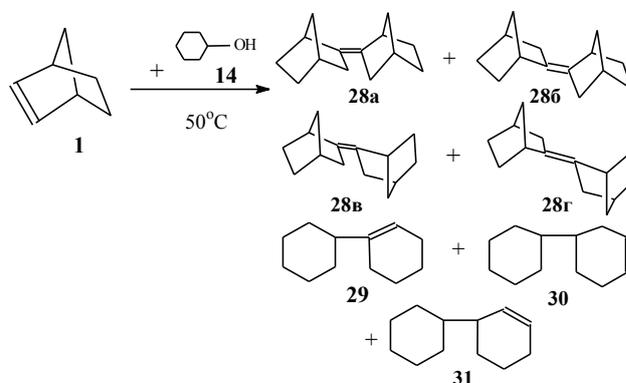


Схема 3  
Scheme 3

Таким образом, полученные данные позволяют рассматривать цеолитный катализатор Н-Beta как активный и селективный катализатор в синтезе алкоксипроизводных норборнена.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGS 5300 Mega Series "Carlo Erba" с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, колонка длиной 25 м, температура анализа 50-280°C с программированным нагревом 8°C/мин. Хроматомасс-спектры записывали на приборах «Fisons» (капиллярная кварцевая колонка DB 560 50 м) и «Focus» с масс-спектрометрическим детектором Finingan DSQ II (температура ионного источника 200°C, температура прямого ввода 50-270 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, колонка Thermo TR-5MS 50 × 2,5·10<sup>4</sup>м, расход гелия 0.7 мл/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker AVANCE-400» (<sup>1</sup>H 400.13 МГц) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – бензол-d<sub>6</sub>, толуол-d<sub>8</sub>.

Димеры циклогексена 29-31 и норборнена 28а-г идентифицировали по заранее синтезированным соединениям [7].

Цеолитный катализатор Н-Beta приготовлен высокотемпературной обработкой при 540°C в течение 4 часов в атмосфере воздуха цеолита NH<sub>4</sub>-Beta с мольным соотношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>= 18,0.

**Методика взаимодействия норборнена 1 со спиртами 2-14.** Смесь 0.255 моль спирта и 0.085 моль норборнена 1, 20% мас. (в расчете на смесь

норборнена со спиртом, взятых в мольном отношении 1:1) катализатора Н-Вета нагревали при 50-80°C и интенсивно перемешивали в течение 5 ч. По окончании реакции от реакционной массы отделяли фильтрованием катализатор и отгоняли непрореагировавший спирт. Эфиры выделяли перегонкой при пониженном давлении.

**2-(Метокси)бицикло[2.2.1]гептан (15).**

Т.кип. 68 °С (50 мм рт.ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.93-1.06 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 0.93-1.06 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 0.93-1.06 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 1.24-1.37 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 1.24-1.37 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.51-1.58 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 1.51-1.58 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.51-1.58 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 2.19 (с, 1Н, C<sup>5</sup>H), 2.28 (с, 1Н, C<sup>2</sup>H), 3.20-3.78 (м, 1Н, C<sup>1</sup>H), 3.20-3.78 (м, 3Н, C<sup>8</sup>H<sub>3</sub>). Масс-спектр, m/z: 126.

**2-(Этоксид)бицикло[2.2.1]гептан (16).**

Т.кип. 76 °С (50 мм рт.ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.95-1.06 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 0.95-1.06 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 0.95-1.06 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 1.18 (м, 3Н, C<sup>9</sup>H<sub>3</sub>), 1.27-1.42 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 1.27-1.42 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.50-1.58 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 1.50-1.58 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.50-1.58 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 2.19 (с, 1Н, C<sup>5</sup>H), 2.29 (с, 1Н, C<sup>2</sup>H), 3.33-3.54 (м, 1Н, C<sup>1</sup>H), 3.33-3.54 (м, 2Н, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>). Масс-спектр, m/z: 140.

**2-(Пропокси)бицикло[2.2.1]гептан (17).**

Т.кип. 64 °С (20 мм рт.ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.82-0.89 (м, 3Н, C<sup>10</sup>H<sub>3</sub>), 0.99-1.06 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 0.99-1.06 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 0.99-1.06 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 1.27-1.42 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 1.27-1.42 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.50-1.58 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 1.50-1.58 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.50-1.58 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 1.50-1.58 (м, 2Н, C<sup>9</sup>H<sub>2</sub>), 2.18 (с, 1Н, C<sup>5</sup>H), 2.28 (с, 1Н, C<sup>2</sup>H), 3.19-3.33 (м, 1Н, C<sup>1</sup>H), 3.19-3.33 (м, 2Н, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>). Масс-спектр, m/z: 154.

**2-(Бутокси)бицикло[2.2.1]гептан (18).**

Т.кип. 77 °С (27 мм рт.ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.91 (м, 3Н, C<sup>11</sup>H<sub>3</sub>), 0.96-1.07 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 0.96-1.07 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 0.96-1.07 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 1.32-1.41 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 1.32-1.41 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.32-1.41 (м, 2Н, C<sup>10</sup>H<sub>2</sub>), 1.46-1.55 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 1.46-1.55 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.46-1.55 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 1.46-1.55 (м, 2Н, C<sup>9</sup>H<sub>2</sub>), 2.20 (с, 1Н, C<sup>5</sup>H), 2.29 (с, 1Н, C<sup>2</sup>H), 3.24-3.40 (м, 1Н, C<sup>1</sup>H), 3.24-3.40 (м, 2Н, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>). Масс-спектр, m/z: 168.

**2-(Амилокси)бицикло[2.2.1]гептан (19).**

Т.кип. 93 °С (30 мм рт.ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.87-0.93 (м, 3Н, C<sup>12</sup>H<sub>3</sub>), 0.95-1.08 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 0.95-1.08 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 0.95-1.08 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 1.25-1.33 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 1.25-1.33 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.25-1.33 (м, 2Н, C<sup>9</sup>H<sub>2</sub>), 1.25-1.33 (м, 2Н, C<sup>10</sup>H<sub>2</sub>), 1.25-1.33 (м, 2Н, C<sup>11</sup>H<sub>2</sub>), 1.48-1.57 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 1.48-1.57 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.48-1.57 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 2.20 (с, 1Н, C<sup>5</sup>H), 2.29 (с, 1Н, C<sup>2</sup>H), 3.73-3.77 (м, 1Н, C<sup>1</sup>H), 3.73-3.77 (м, 2Н, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>). Масс-спектр, m/z: 182.

**2-(Гексилокси)бицикло[2.2.1]гептан (20).**

Т.кип. 110 °С (40 мм рт.ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.88 (м, 3Н, C<sup>13</sup>H<sub>3</sub>), 0.98-1.11 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 0.98-1.11 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 0.98-1.11 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 1.28 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 1.28 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.28 (м, 2Н, C<sup>9</sup>H<sub>2</sub>), 1.28 (м, 2Н, C<sup>10</sup>H<sub>2</sub>), 1.28 (м, 2Н, C<sup>11</sup>H<sub>2</sub>), 1.28 (м, 2Н, C<sup>12</sup>H<sub>2</sub>), 1.50-1.54 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 1.50-1.54 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.50-1.54 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 2.21 (с, 1Н, C<sup>5</sup>H), 2.29 (с, 1Н, C<sup>2</sup>H), 3.25-3.40 (м, 1Н, C<sup>1</sup>H), 3.25-3.40 (м, 2Н, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>). Масс-спектр, m/z: 196.

**2-(Гептилокси)бицикло[2.2.1]гептан (21).**

Т.кип. 125°C (20 мм рт.ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.88 (м, 3Н, C<sup>14</sup>H<sub>3</sub>), 0.95-1.11 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 0.95-1.11 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 0.95-1.11 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 2Н, C<sup>9</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 2Н, C<sup>10</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 2Н, C<sup>11</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 2Н, C<sup>12</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 2Н, C<sup>13</sup>H<sub>2</sub>), 1.49-1.55 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 1.49-1.55 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.49-1.55 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 2.21 (с, 1Н, C<sup>5</sup>H), 2.29 (с, 1Н, C<sup>2</sup>H), 3.24-3.40 (м, 1Н, C<sup>1</sup>H), 3.24-3.40 (м, 2Н, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>). Масс-спектр, m/z: 210.

**2-(Октилокси)бицикло[2.2.1]гептан (22).**

Т.кип. 115 °С (3 мм рт.ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.87 (м, 3Н, C<sup>15</sup>H<sub>3</sub>), 0.93-1.13 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 0.93-1.13 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 0.93-1.13 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 1.24 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 1.24 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.24 (м, 2Н, C<sup>9</sup>H<sub>2</sub>), 1.24 (м, 2Н, C<sup>10</sup>H<sub>2</sub>), 1.24 (м, 2Н, C<sup>11</sup>H<sub>2</sub>), 1.24 (м, 2Н, C<sup>12</sup>H<sub>2</sub>), 1.24 (м, 2Н, C<sup>13</sup>H<sub>2</sub>), 1.24 (м, 2Н, C<sup>14</sup>H<sub>2</sub>), 1.45-1.56 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 1.45-1.56 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.45-1.56 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 2.21 (с, 1Н, C<sup>5</sup>H), 2.28 (с, 1Н, C<sup>2</sup>H), 3.26-3.50 (м, 1Н, C<sup>1</sup>H), 3.26-3.50 (м, 2Н, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>). Масс-спектр, m/z: 224.

**2-(Децилокси)бицикло[2.2.1]гептан (23)**

Т.кип. 127°C (3 мм рт.ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.88 (м, 3Н, C<sup>14</sup>H<sub>3</sub>), 0.94-1.13 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 0.94-1.13 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 0.94-1.13 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 2Н, C<sup>9</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 2Н, C<sup>10</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 2Н, C<sup>11</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 2Н, C<sup>12</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 2Н, C<sup>13</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 2Н, C<sup>14</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 2Н, C<sup>15</sup>H<sub>2</sub>), 1.26 (м, 2Н, C<sup>16</sup>H<sub>2</sub>), 1.49-1.59 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 1.49-1.59 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.49-1.59 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 2.21 (с, 1Н, C<sup>5</sup>H), 2.29 (с, 1Н, C<sup>2</sup>H), 3.23-3.51 (м, 1Н, C<sup>1</sup>H), 3.23-3.51 (м, 2Н, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>). Масс-спектр, m/z: 252.

**2-(Бензилокси)бицикло[2.2.1]гептан (24)**

Т.кип. 70 °С (20 мм рт.ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.92-1.05 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 0.92-1.05 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 0.92-1.05 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 1.25-1.40 (м, 1Н, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 1.25-1.40 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.51-1.56 (м, 1Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 1.51-1.56 (м, 1Н, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1.51-1.56 (м, 1Н, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 2.19 (с, 1Н, C<sup>5</sup>H), 2.28 (с, 1Н, C<sup>2</sup>H), 3.64-4.51 (м, 1Н, C<sup>1</sup>H), 3.64-4.51 м, 2Н, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 7.00-7.05 (м, 5Н, Ar). Масс-спектр, m/z: 202.

## 2-(Аллилокси)бицикло[2.2.1]гептан (25)

Т.кип. 78 °С (10 мм рт.ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.95-1.12 (м, 3H,  $\text{C}^6\text{H}_a$ ,  $\text{C}^6\text{H}_b$ ,  $\text{C}^3\text{H}_a$ ), 1.37-1.60 (м, 5H,  $\text{C}^3\text{H}_b$ ,  $\text{C}^7\text{H}_a$ ,  $\text{C}^7\text{H}_b$ ,  $\text{C}^4\text{H}_a$ ,  $\text{C}^4\text{H}_b$ ), 2.25 (с, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 2.33 (д, 1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 3.89-4.00 (м, 2H,  $\text{C}^8\text{H}_a$ ,  $\text{C}^8\text{H}_b$ ), 5.10-5.18 (д, 1H,  $\text{C}^{10}\text{H}_a$ ,  $^2J=1.6$ ,  $^3J=10.4$ ), 5.22-5.32 (д, 1H,  $\text{C}^{10}\text{H}_b$ ,  $^2J=1.6$ ,  $^3J=17.2$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 152.

## 2-Бицикло[2.2.1]гептил-2-оксиэтанол

(26): Т.кип. 130 °С (10 мм рт.ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.95-1.10 (м, 3H,  $\text{C}^6\text{H}_a$ ,  $\text{C}^3\text{H}_a$ ), 1.38-1.59 (м, 5H,  $\text{C}^3\text{H}_b$ ,  $\text{C}^4\text{H}_a$ ,  $\text{C}^4\text{H}_b$ ,  $\text{C}^7\text{H}_a$ ,  $\text{C}^7\text{H}_b$ ), 2.23 (м, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 2.33 (м, 1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 2.55 (1H, OH), 3.39 (д, 1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 3.49-3.57 (м, 2H,  $\text{C}^9\text{H}_a$ ,  $\text{C}^9\text{H}_b$ ), 3.70-3.77 (м, 2H,  $\text{C}^8\text{H}_a$ ,  $\text{C}^8\text{H}_b$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 156.

2,2'-[Этан-1,2-диилбис(окси)]бисбицикло[2.2.1]гептан (27) Т.кип. 158 °С (5 мм рт.ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.86-1.26 (м, 8H,  $\text{C}^3\text{H}_a$ ,  $\text{C}^3\text{H}_b$ ,  $\text{C}^{3''}\text{H}_a$ ,  $\text{C}^{3''}\text{H}_b$ ,  $\text{C}^6\text{H}_a$ ,  $\text{C}^6\text{H}_b$ ,  $\text{C}^{6''}\text{H}_a$ ,  $\text{C}^{6''}\text{H}_b$ ), 1.32-1.40 (м, 8H,  $\text{C}^5\text{H}_b$ ,  $\text{C}^{5''}\text{H}_b$ ,  $\text{C}^7\text{H}_b$ ,  $\text{C}^{7''}\text{H}_b$ ), 1.55-1.58 (м, 2H,  $\text{C}^7\text{H}_a$ ,  $\text{C}^{7''}\text{H}_a$ ), 1.63 (м, 1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 1.73 (м, 2H,  $\text{C}^5\text{H}_a$ ,  $\text{C}^{5''}\text{H}_a$ ), 2.04 (м, 2H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $\text{C}^{4''}\text{H}$ ), 3.20 (м, 2H,  $\text{C}^1\text{H}_a$ ,  $\text{C}^1\text{H}_b$ ), 3.42 (м, 2H,  $\text{C}^2\text{H}_a$ ,  $\text{C}^2\text{H}_b$ ), 3.57 (д, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 250.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. по теме: «Создание инновационных высокоэффективных путей получения многофункциональных органических соединений с использованием в качестве сырьевой базы доступного

отечественного нефтехимического сырья» (соглашение № 14.В37.21.0805 от 31 августа 2012 г.).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Реугов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.** Органическая химия. Часть 2. М.: МГУ. 1999. 624 с.; **Reutov O.A., Kurts A.L., Butin K.P.** Organic chemistry. Part 2. M.: MSU. 1999. 624 p. (in Russian).
2. **Рабо Д.** Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир. 1980. 424 с.; **Rabo D.** Chemistry of Zeolites and Catalysis on zeolites. M.: Mir. 1980. 424 p. (in Russian).
3. **Миначев Х.М.** Избранные труды: гетерогенный катализ. Нефтехимия. Каталитический органический синтез. М.: Librokom. 2011 880 с.; **Minachev H.M.** Selected Works: heterogeneous catalysis. Petrochemicals. Catalytic organic synthesis. M.: Librokom. 2011. 880 p. (in Russian).
4. **Исаков Я.И.** // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 6. С. 404; **Isakov Ya.I.** // Neftekhimiya. 1998. V. 38. N 6. P. 404. (in Russian).
5. **Davis M. E.** // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. N 8. P. 1675-1683.
6. **Сорма А.** // Chem. Rev. 1997. V. 97. N 6. P. 2373-2420.
7. **Григорьева Н.Г.** Низкомолекулярная олигомеризация виниларенов, циклических и линейных олефинов в присутствии цеолитных катализаторов. Дис. ... д.х.н.: Уфа: Институт нефтехимии и катализа РАН. 2012. 387 с.; **Grigor'eva N.G.** Low molecular oligomerization of vinylarenes, cyclic and linear olefins in the presence of zeolite catalysts. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ufa: Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences. 2012. 387 p. (in Russian).
8. **Гасанов А.Г., Нагиев А.В.** // ЖОрХ. 1994. Т. 30. № 5. С. 707-709; **Gasanov A.G., Nagiev A.V.** // Zhurn. Org. Khimii. 1994. V. 30. N 5. P. 707-709 (in Russian).

И.Г. Янкина, Л.М. Малука

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕДОКС-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ В СЫРОЙ НЕФТИ И ПРОДУКТАХ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ**(Кубанский государственный технологический университет)  
e-mail: beg02@bk.ru Maluka@kubstu.ru

*Проведено метрологическое исследование редокс-потенциометрического метода определения ванадия в нефти и нефтепродуктах на соответствие требованиям внутрилабораторного контроля в области подтверждения соответствия установленным метрологическим характеристикам. Оценены показатели точности (правильность и прецизионность) и повторяемости (сходимость) результатов анализа, а также осуществлен контроль стабильности методом контрольных карт Шухарта.*

**Ключевые слова:** метрологическое исследование, точность, правильность, прецизионность, стабильность, контрольные карты Шухарта

Вопрос разработки быстрых и точных методов для определения ванадия в сырой нефти и продуктах ее переработки является весьма актуальным. Для определения ванадия в указанных объектах применяются различные методы (фотометрический метод, методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, ЭПР-спектроскопия [1, 2] и др.). Большинство из них трудоемки, длительны, характеризуются сложной пробоподготовкой, высокой стоимостью оборудования и сложностью эксплуатации.

В связи с этим, целью нашей работы было упрощение способа анализа, сокращение времени его проведения и уменьшение стоимости анализа. Весьма перспективным для решения поставленных задач является применение метода редокс-потенциометрии без проведения титрования с использованием простых, доступных ионов.

Нами разработан редокс-потенциометрический метод определения ванадия в нефти и нефтепродуктах [3].

С целью оценки пригодности метода на заключительном этапе проведено метрологическое исследование на соответствие требованиям ГОСТ Р ИСО 5725 [4] и МИ 2336-2002 [5].

В ГОСТ Р ИСО 5725 и МИ 2336-2002 для описания точности метода измерений используются два термина: «правильность» и «прецизионность». При оценке показателей правильности, прецизионности метода определения в рамках принятой модели нами сделаны следующие допущения: состав пробы не оказывает значительного влияния на погрешность результата измерений; образцы для оценивания метрологических характеристик стабильны во время проведения эксперимента; применение метода добавок позволяет устранить либо снизить до приемлемых значений

погрешности измерений, вызванные влиянием на потенциал электрода примесей, присутствующих в анализируемом растворе; раствор стандартной добавки однородный и не влияет на состав измеряемых образцов, погрешность его приготовления не изменяет величину систематической погрешности метода определения.

Нами анализировались образцы малосернистой нефти (Грозненское месторождение) с плотностью  $\rho=0,831$  г/см<sup>3</sup> и содержанием серы ~0,2 мас. % (образец №1) и высокосернистой нефти (Новодмитриевское месторождение Краснодарского края) с плотностью  $\rho=0,93$  г/см<sup>3</sup> и содержанием серы ~2 мас. % (образец №2); судового маловязкого топлива по ТУ 38.101567- 87 с плотностью  $\rho=0,82$  г/см<sup>3</sup> и содержанием серы ~1,5 мас. % (образец №3). Результаты определения средних значений содержания ванадия в нефти и нефтепродуктах представлены в табл. 1.

**Таблица 1**

**Результаты определения ванадия в нефти и нефтепродуктах. Число опытов для каждого образца N=20. P=0,95**

**Table 1. Results of vanadium determination in an oil and oil products. Number of experiences for each sample is N=20. P=0.95**

№ образца	Атомно-абсорбционная спектроскопия Взято, мг/кг	Редокс-потенциометрия	
		Система V(V) – KI	Система V(V) – Ce(III)
		Найдено, мг/кг	Найдено, мг/кг
1	1,0	0,99	-
2	58,0	57,35	57,62
3	0,44	0,45	-

В качестве принятого опорного значения приняты результаты, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии в соответствии

с ASTM D5863 - 00a (2011) «Стандартные методы определения никеля, ванадия, железа и натрия в сырой нефти и нефтяных топливах с помощью пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии» в независимой аккредитованной лаборатории. Сравнение результатов показывает незначительную систематическую погрешность предлагаемого метода, что подтверждает характеристику его правильности.

Для оценки прецизионности метода нами были рассчитаны следующие показатели при  $P=0,95$  [5,6]:

- показатель повторяемости (СКО повторяемости);
- показатель воспроизводимости (СКО воспроизводимости);
- предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений);
- предел воспроизводимости (для двух результатов параллельных определений);

- средняя квадратическая погрешность результатов единичных измерений;
- средняя квадратическая погрешность результата измерений среднего арифметического;
- доверительные границы погрешности результата измерений.

При анализе соблюдались следующие условия внутрилабораторной повторяемости: ежедневно проводилось по два параллельных измерения каждого образца одним оператором, использующим одно и то же оборудование, в одно и то же время в течение 20 дней. Полученные метрологические характеристики представлены в табл. 2, 3.

При оценке стабильности результатов измерений в пределах лаборатории надо поддерживать на требуемом уровне и показатель прецизионности, и показатель правильности, так как нельзя гарантировать, что метод измерения удовлетворяет значению правильности, даже если он удовлетворителен с точки зрения прецизионности.

**Таблица 2**

**Относительные значения показателей повторяемости, воспроизводимости, пределов повторяемости, воспроизводимости метода редокс-потенциометрического определения ванадия в образцах нефти и нефтепродуктов,  $P=0,95$**

**Table 2. Relative values of indicators of repeatability, reproducibility, limits of repeatability, reproducibility of a method of redox-potentiometric determination of vanadium in samples of oil and oil products,  $P=0.95$**

№ образца	Показатель повторяемости (СКО повторяемости) $\sigma_{rl}, \%$	Показатель воспроизводимости (СКО воспроизводимости) $\sigma_{RL}, \%$	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) $r, \%$	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) $R, \%$
1 (система V(V)-KI)	1,64	2,77	4,55	7,68
2 (система V(V)-KI)	2,4	3,5	6,6	9,7
2 (система V(V)-Ce(III))	2,3	2,7	6,1	7,5
3 (система V(V)-KI)	3,35	4,9	9,4	13,4

**Таблица 3**

**Значения средней квадратической погрешности результатов единичных измерений, средней квадратической погрешности результата измерений среднего арифметического, доверительных границ погрешности результатов измерений метода редокс-потенциометрического определения ванадия в образцах нефти и нефтепродуктов,  $P=0,95$**

**Table 3. Values of root-mean-square error of results of single measurements, root-mean-square error of result of measurements of arithmetical mean, confidential borders of error of results of measurements of a method of redox-potentiometric determination of vanadium in samples of oil and oil products,  $P=0.95$**

№ образца	$S$	$S_x$	Доверительные границы, $\Delta$
1 (система V(V)-KI)	0,0302	0,0067	$\pm 0,014$
2 (система V(V)-KI)	2,1347	0,477	$\pm 0,995$
2 (система V(V)-Ce(III))	1,8525	0,414	$\pm 0,864$
3 (система V(V)-KI)	0,0214	0,0048	$\pm 0,01$

Для контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории нами использовались контрольные карты Шухарта. Анализ ежедневно подвергались те же три исследуемых образца в условиях повторяемости: одним оператором, на одном оборудовании, в одно и то же время. Число параллельных измерений для получения результата равнялось двум. Измерения проводились в течение 20 дней.

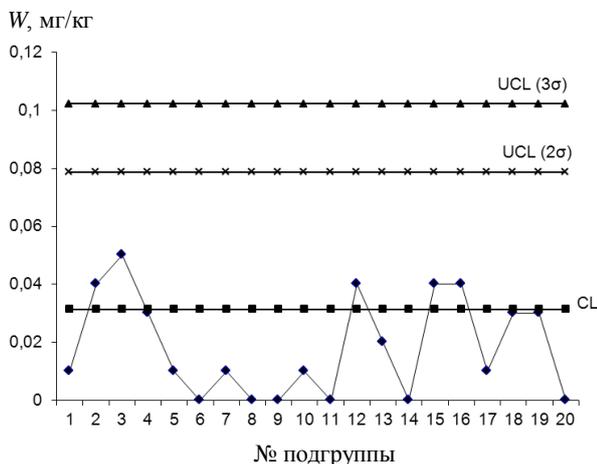


Рис. 1. Карта пределов содержания ванадия в образце нефти Грозненского месторождения для системы V(V)-KI, полученных в условиях повторяемости: UCL (3σ) – предел действия, равный 0,1024; UCL (2σ) – предел предупреждения, равный 0,0788; CL – средняя линия (0,0314)

Fig. 1. Card of limits of the vanadium content in an oil sample of the Grozny field for system of the V (V) - KI received at the conditions of repeatability. UCL(3σ) limit of action is equal to 0.1024; UCL (2σ) –limit of notice is equal to 0.0788; CL – mean line (0,0314)

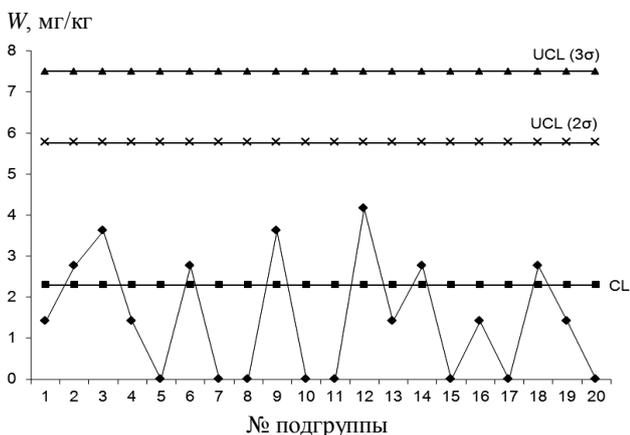


Рис. 2. Карта пределов содержания ванадия в образце нефти Новодмитриевского месторождения для системы V(V)-KI, полученных в условиях повторяемости: UCL (3σ) – предел действия, равный 7,497; UCL (2σ) – предел предупреждения, равный 5,764; CL – средняя линия (2,294)

Fig. 2. Card of limits of the vanadium content in an oil sample of Novodmitriyevsky field for system of the V (V) - KI received at the conditions of repeatability. UCL(3σ) limit of action is equal to 7.497; UCL (2σ) –limit of notice is equal to 5.764; CL – mean line (2,294)

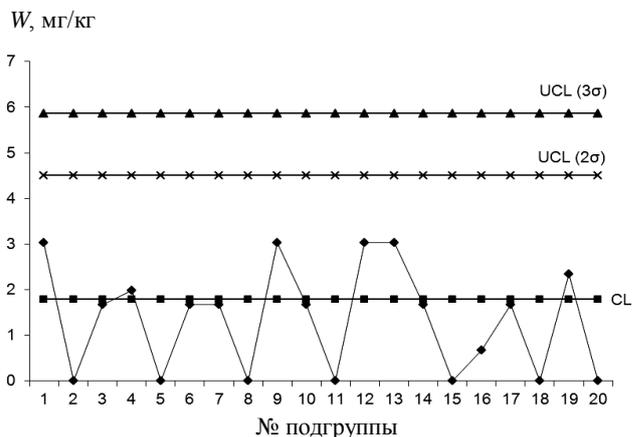


Рис. 3. Карта пределов содержания ванадия в образце нефти Новодмитриевского месторождения для системы V(V)-Ce(III), полученных в условиях повторяемости: UCL (3σ) – предел действия, равный 5,86; UCL (2σ) – предел предупреждения, равный 4,505; CL – средняя линия (1,793)

Fig. 3. Card of limits of the vanadium content in an oil sample of the Novodmitriyevsky field for system of the V (V) - Ce(III) received at the conditions of repeatability. UCL(3σ) limit of action is equal to 5.86; UCL (2σ) –limit of notice is equal to 4.505; CL – mean line (1.793)

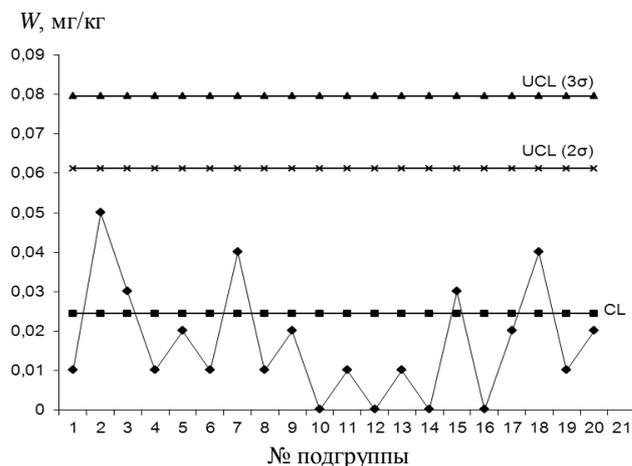


Рис. 4. Карта пределов содержания ванадия в образце судового маловязкого топлива для системы V(V)-KI, полученных в условиях повторяемости: UCL (3σ) – предел действия, равный 0,0796; UCL (2σ) – предел предупреждения, равный 0,0612; CL – средняя линия (0,0245)

Fig. 4. Card of limits of the vanadium content in an oil sample of ship low-viscous fuel for system of the V (V) - KI received at the conditions of repeatability. UCL(3σ) limit of action is equal to 0.0796; UCL (2σ) –limit of notice is equal to 0.0612; CL – mean line (0,0245)

Применив метод контрольных карт Шухарта (R-диаграмм), мы проверили стабильность результатов измерений и оценили стандартное отклонение повторяемости. При расчете средней линии и контрольных пределов (UCL и LCL) использовали коэффициенты, приведенные в таблице 4 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Карты пределов для исследуемых образцов нефти и нефтепродуктов, представленные на рис. 1-4, свидетельствуют о стабильности результатов измерений, так как

все точки находятся ниже пределов предупреждения и действия.

Таким образом, проведенное метрологическое исследование показывает, что разработанный нами редокс-потенциометрический метод определения ванадия в нефти и нефтепродуктах обладает высокой чувствительностью, точностью и удовлетворяет требованиям внутрилабораторного контроля в области подтверждения соответствия установленным метрологическим характеристикам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 10364-90. Нефть и нефтепродукты. Метод определения ванадия. М.: Изд-во стандартов. 1991. 10 с.; RF State Standard 10363-90. Oil and Oil products. Vanadium determination method. M.: Izd. Standartov. 1991. 10 p. (in Russian).
2. **Geisamanda Pedrini Brandao, Reinaldo Calixto de Campos, Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro, Honório Coutinho de Jesus.** // Spectrochimica Acta Part. 2007. V. 62. P. 962-969 p.
3. **Малука Л.М., Янкина И.Г.** // Зав. лаб. диагност. матер. 2013. Вып. 1. С. 7-11;  
**Maluka L.M., Yankina I.G.** // Zav. lab. Diagnost. mater. 2013. N 1. P. 7-11 (in Russian).
4. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. Введ. 2002-23-04. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 2002. VI. 42 с.;  
RF State Standard ISO 5725-6-2002. Accuracy. (accuracy and precision) of methods and measurement results. Part 6. The use of accuracy values on practice. Introduction 2002-23-04. M.: Gosstandart of RF. Izd. Standartov. 2002. VI. 42 p. (in Russian).
5. МИ 2336-2002. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Введ. 2003.01.01. Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ» Госстандарта России. 2004. 46 с.;  
MI 2336-2002. Parameters of accuracy, correctness, precision of methods of quantitative chemical analysis. Introduction 2003.01.01. Ekaterinburg: FGUP UNIM of Gosstandarta of RF. 2004. 46 p. (in Russian).
6. РМГ 29-99. Метрология. Основные термины и определения. Введ. 2001.01.01. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. 2002. 45 с.;  
PMG 29-99. Metrology. Main terms and determinations. Introduction 2001.01.01. Minsk. Inter state council on standardization, metrology and certification. 2002. 45 p. (in Russian).

УДК 54-386:546.766:547.327

**А.А. Бобровникова, Т.Г. Черкасова**

### **ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАМИНХРОМАТА(III) ДИНИТРАТОТЕТРА(ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИД)ЛАНТАНА(III)**

(Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Кемерово)  
e-mail: ctg.htnv.@kuzstu.ru

*Синтезировано координационное соединение состава  $[LaL_4(NO_3)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ , где  $L = OP(NMe_2)_3$  и изучена его термическая устойчивость на воздухе и в инертной атмосфере.*

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, гексаметилфосфортриамид, термогравиметрия

Синтез соединений, содержащих в своем составе несколько различных металлов, привлекает исследователей, как способ приготовления новых стартовых объектов для получения современных функциональных материалов. Двойные комплексные соли (ДКС), содержащие в качестве основных составляющих заряженные координационные частицы, чрезвычайно удобны для создания таких предшественников. ДКС легко приготовить как в виде индивидуальной фазы, так и в фазе пористого носителя. Их термическое разложение протекает при 100-500 °С и практически всегда заканчивается образованием металлических

фаз (как в восстановительной, так и в инертной и даже в окислительной атмосферах), что особенно важно при получении высокодисперсных металлических систем [1-4].

В настоящей работе приводятся результаты детального исследования процессов термического разложения тетра(изотиоцианато)диаминхромата(III) динитратотетра(гексаметилфосфортриамид)лантана(III), полученного при смешивании умеренно концентрированных водных растворов 3,45 г (0,01 моль)  $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 0,5H_2O$  и 1,75 мл (0,01 моль)  $[(CH_3)_2N]_3PO$  НМРА в интервале рН 4-6 с последующим добавлением 4,33 г.

(0,01 моль) водного раствора нитрата лантана [5–8]. Эффективным инструментом для изучения термического поведения порошков при воздействии различных атмосфер является синхронный ДСК-ТГ анализ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термический анализ комплекса проведен в инертной атмосфере аргона и на воздухе. Изучение процессов термолитиза выполнено на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 C Jupiter в условиях программируемого неизотермического нагрева с эталоном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при скорости нагрева 10 град/мин в интервале температур 298-1273 К.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс термолитиза  $[\text{LaL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ , где  $L = \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  носит сложный характер и включает несколько стадий.

На кривой ДСК (рис. 1) можно выделить, по крайней мере, шесть экстремумов, соответствующих максимальной скорости протекающих реакций, при температурах 102,2; 127,9; 210,7; 277,0; 354,6; 458,0 °С.

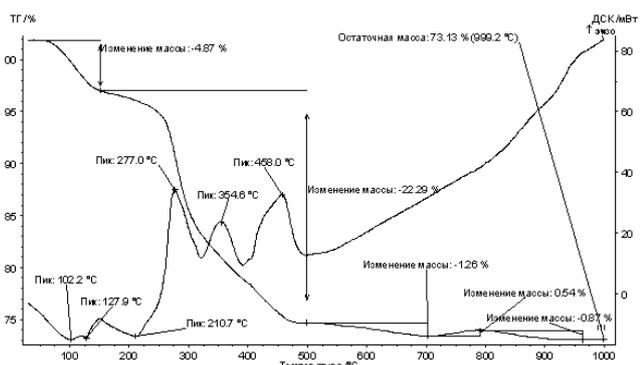


Рис. 1. Кривые нагревания соединения состава  $[\text{LaL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ , где  $L = \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  на воздухе  
Fig. 1. Curves of heating for compound of  $[\text{LaL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$  structure  $L = \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  in air

Первая стадия термодеструкции протекает в температурном интервале 95-130 °С ( $\Delta m = 2,65\%$ ). На основании термограмм удалось рассчитать только тепловой эффект дегидратации первой ступени разложения веществ. Значения, рассчитанные по термограммам в атмосфере аргона и в атмосфере воздуха одинаковы (рис. 1, 2). Данный эффект соответствует процессу удаления физически связанной воды, которая появляется в ходе пробоподготовки. Тепловой эффект на термограммах с размерностью Дж/г отнесен на навеску образца. Исходная масса смеси (50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) составляет 23,409 мг для анализа в атмосфере воздуха и 22,786 мг в атмосфере аргона.

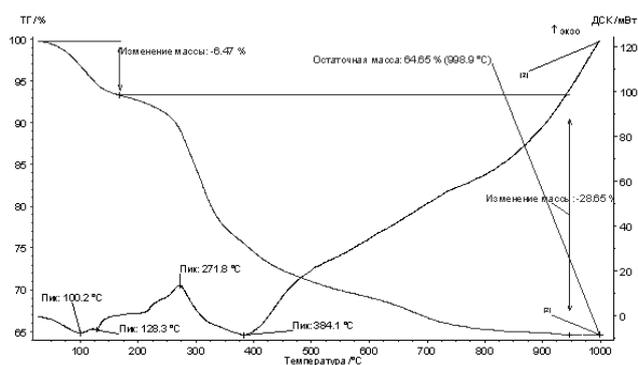


Рис. 2. Кривые нагревания соединения состава  $[\text{LaL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ , где  $L = \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  в инертной атмосфере

Fig. 2. Curves of heating for compound of  $[\text{LaL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$  structure, where  $L = \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  in an inert atmosphere

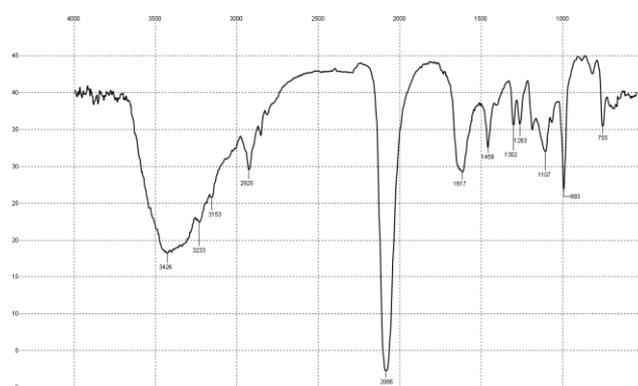


Рис. 3. ИК спектр  $[\text{LaL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ , где  $L = \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  прокаленного при 200 °С

Fig. 3. IR spectrum of  $[\text{LaL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ , where  $L = \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  calcinated at 200 °С

На ИК спектре продукта разложения при 200 °С (рис. 3) присутствуют все полосы ИК спектра  $[\text{LaL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ .

Основная потеря массы протекает в диапазоне 130 – 500 °С и начинается относительно пологим участком кривой ТГ (рис. 1) с переходом на круто ниспадающий участок: кривая ДТГ фиксирует максимальную скорость потери массы при 276,9 °С. На кривой ДСК обсуждаемый диапазон представлен тремя экзозффектами с экстремумами при 210,7; 277,0; 354,6 °С, обусловленными термодеструкцией образца и испарением продуктов разложения. Потеря массы на данном этапе ( $\Delta m = 22,29\%$ ) соответствует разложению молекул НМРА и анионных частей комплекса. На ИК спектре (рис. 4) продукта разложения  $[\text{LaL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$  при температуре 400 °С отсутствуют основные полосы поглощения изотиоцианатных групп и групп  $\text{PO}$ .

При температурах свыше 500 °С наблюдается медленное окисление продуктов разложения соединения ( $\Delta m = 1,26\%$ ,  $0,54\%$ ).

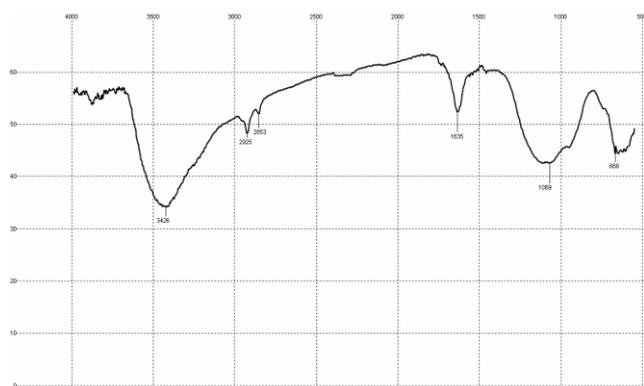


Рис. 4. ИК спектр  $[\text{LaL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ , где  $\text{L} = \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  прокаленного при  $400^\circ\text{C}$   
 Fig. 4. IR spectrum of  $[\text{LaL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ , where  $\text{L} = \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  calcinated at  $400^\circ\text{C}$

Исследование термических свойств позволило выявить многостадийный процесс термодеструкции: с десорбцией координированной молекулы аммиака, термолизом молекул НМРА, анионных частей комплекса и медленным окислением продуктов разложения соединения. Термолиз соединения протекает при достаточно низких температурах, что позволяет целенаправленно получать металлические системы с заданными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Корнев С.В.** Двойные комплексные соли платиновых металлов и твердые растворы на их основе. // Тезисы докладов XIX Международной Чернышевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Новосибирск. 2010. С. 20;  
**Korenev S.V.** Double complexe salts of platinum metals and solid solutions on their base // Theses of reports of the XIX International Chernyaev conference on chemistry, analytics and technology of platinum metals. Novosibirsk. 2010. P. 20 (in Russian).
2. **Исакова И.В., Татарина Э.С., Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 35-38;  
**Isakova I.V., Tatarinova E.S., Cherkasova E.V., Cherkasova T.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 53. N 6. P. 35-38 (in Russian).
3. **Доброхотова Ж.В., Еременко И.Л., Жарикова Е.Ф., Заузолкова Н.В., Зорина Е.Н., Зюзин В.В., Кискин М.А., Никифорова М.Е., Новоторцев В.М., Савилов С.В., Сидоров А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 7. С. 69-73;  
**Dobrokhotova Zh.V., Eremenko I.L., Zharikova E.F., Zauzolkova N.V., Zorina E.N., Zyuzin V.V., Kiskin M.A., Nikiforova M.E., Novotortsev V.M., Savilov S.V., Sidorov A.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 7. P. 69-73 (in Russian).
4. **Татарина Э.С., Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 21-23;  
**Tatarinova E.S., Cherkasova E.V., Cherkasova T.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 21-23 (in Russian).
5. **Бобровникова А.А.** // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. СПб. 2012. С. 148-149;  
**Bobrovnikova A.A.** // Theses of reports of the VI All-Russia conference of young scientists, graduate students and students with the international participation. St.-Peterburg. 2012. P. 148-149 (in Russian).
6. **Бобровникова А.А.** // Тезисы докладов общероссийской с международным участием научной конференции "Полифункциональные химические материалы и технологии". Томск. 2012 г. С. 109-110;  
**Bobrovnikova A.A.** // Theses of reports of all-Russian with the international participation scientific conference "Multi-functional chemical materials and technologies". Tomsk. 2012. P. 109-110 (in Russian).
7. **Бобровникова А.А., Тихомирова А.В.** // Материалы III международной научно-практической конференции "Достижения молодых ученых в развитии инновационных процессов в экономике, науке, образовании". Брянск. 2011. С. 249;  
**Bobrovnikova A.A., Tikhomirova A.V.** // Proceedings of III international scientific and practical conference "Achievements of young scientists in development of innovative processes in economy, a science, education". Bryansk. 2011. P. 249 (in Russian).
8. **Бобровникова А.А.** // Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 71-73;  
**Bobrovnikova A.A.** // Polzunovsky vestnik. 2010. N 3. P. 71-73 (in Russian).

Кафедра химии и технологии неорганических веществ

И.А. Кузьмина, В.А. Шарнин, К.И. Кузьмина

## ТЕРМОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ ИОНА СЕРЕБРА(I) В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТАНОЛ-АЦЕТОНИТРИЛ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: oxt703@isuct.ru

*Изучено влияние состава смешанного растворителя метанол-ацетонитрил ( $\chi_{AN} = 0,0 \div 1,0$  м.д.) на термодинамику сольватации иона серебра (I). Установлено, что замена MeOH на AN приводит к усилению сольватации  $Ag^+$  за счет энергетических изменений в растворе. Анализ термодинамических характеристик переноса  $Ag^+$  из MeOH в AN позволяет сделать предположение о том, что пересольватация иона практически завершается при концентрации ацетонитрила более 0,4 м.д.*

**Ключевые слова:** сольватация, энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, метанол-ацетонитрильные растворители, ион серебра (I)

### ВВЕДЕНИЕ

Реакционная способность реагентов, энергетика и скорость реакции в значительной степени зависят от сольватного состояния участников химических взаимодействий [1]. Для характеристики сольватного состояния молекулы или иона в растворе используются термодинамические параметры сольватации (энергия Гиббса ( $\Delta G$ ), энтальпия ( $\Delta H$ ), энтропия ( $T\Delta S$ )). Они позволяют судить о силе взаимодействия, наличии или отсутствии ассоциации между частицами, а также выявить и описать влияние среды на процессы в растворах.

Знание термодинамических параметров сольватации реагентов позволяет, используя универсальный сольватационный подход [2, 3], выявить факторы, определяющие изменение термодинамических параметров комплексообразования и предсказать изменение устойчивости координационных соединений и энергетика реакций их образования при смене состава растворителя [4].

В настоящей работе изучено изменение термодинамических характеристик сольватации иона серебра(I) во всем интервале составов смешанного растворителя метанол-ацетонитрил (MeOH-AN).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [5] с привлечением литературных данных [6, 7] рассчитаны энтальпии переноса иона  $Ag^+$  из метанола в смешанные растворители метанол-ацетонитрил ( $t=25^\circ C$ ). Зависимость  $\Delta_{tr}H^\circ(Ag^+) = f(\chi_{AN})$  представлена на рисунке.

В работе [8] получены энергии Гиббса переноса иона  $Ag(I)$  из метанола в смешанные растворители метанол-ацетонитрил при  $30^\circ C$ . Зависимость  $\Delta_{tr}G^\circ(Ag^+) = f(\chi_{AN})$  представлена на рисунке. В работах [9] и [10] определены  $\Delta_{tr}G^\circ(Ag^+)$  из чистого MeOH в чистый AN при  $25^\circ C$ , которые, соответ-

ственно, составили 30 кДж/моль и 25,52 кДж/моль. Сопоставление значений  $\Delta_{tr}G^\circ(Ag^+)_{MeOH \rightarrow AN}$ , полученных при 30 и  $25^\circ C$ , показывает отсутствие зависимости данных величин от температуры в рассматриваемом температурном интервале, что позволяет использовать значения  $\Delta_{tr}G^\circ(Ag^+)_{MeOH \rightarrow (MeOH-AN)}$  [8] для оценочного расчета энтропий переноса иона серебра(I) из метанола в смешанные растворители MeOH-AN совместно с данными по  $\Delta_{tr}H^\circ(Ag^+)_{MeOH \rightarrow (MeOH-AN)}$ , полученными в [5]. Зависимость  $T\Delta_{tr}S(Ag^+) = f(\chi_{AN})$  представлена на рисунке.

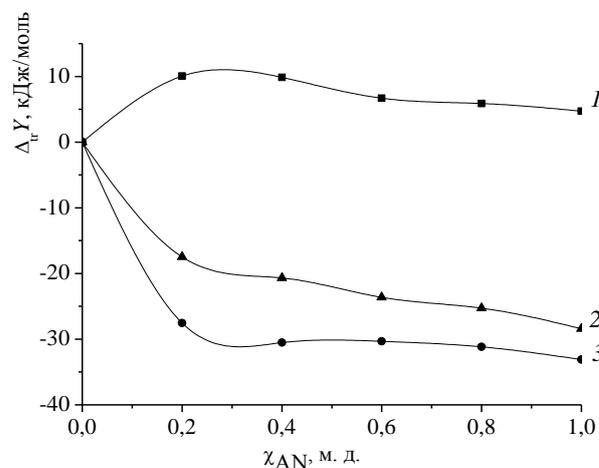


Рис. Термодинамические функции переноса иона серебра (I) из метанола в смешанные растворители метанол-ацетонитрил: 1–  $(-T\Delta_{tr}S)^*$ ; 2–  $\Delta_{tr}G^\circ$  [8]; 3–  $\Delta_{tr}H^\circ$  [5] (\*- рассчитаны из уравнения:  $\Delta_{tr}G = \Delta_{tr}H - T\Delta_{tr}S$ )

Fig. Thermodynamic functions of silver ion (I) transfer from methanol into mixed methanol-acetonitrile solvents: 1–  $(-T\Delta_{tr}S)^*$ ; 2–  $\Delta_{tr}G^\circ$  [8]; 3–  $\Delta_{tr}H^\circ$  [5] (\*- are calculated from equation:  $\Delta_{tr}G = \Delta_{tr}H - T\Delta_{tr}S$ )

Как следует из рисунка при  $\chi_{AN}$  от 0 до 0,2 м.д. наблюдаются заметные изменения термодинамических характеристик сольватации  $Ag^+$ , причем значительный рост устойчивости сольваток комплексов  $Ag(I)$  с молекулами смешанного рас-

творителя обусловлен резким увеличением экзотермичности сольватации иона. Значительный рост экзотермичности переноса  $\text{Ag}^+$  при смене состава растворителя  $\text{MeOH} \rightarrow \text{AN}$  может быть обусловлен спецификой сольватационных взаимодействий серебра (I) с ацетонитрилом. В работе [11] методом рентгеновской дифракции установлено образование тетраэдрических сольватов  $[\text{Ag}(\text{AN})_4]^+$  в растворах ацетонитрила. Образование прочных сольватоккомплексов  $\text{Ag}^+$  с молекулами AN констатируют авторы [12]. Ими методом электроно-спинового резонанса исследована сольватная структура ионов  $\text{Ag}^+$  в облученном рентгеновскими лучами замороженном ацетонитрильном растворе  $\text{AgClO}_4$ . Установлено, что ионы  $\text{Ag}^+$  окружены четырьмя молекулами ацетонитрила в квадратнопланарной конфигурации и односторонней координацией молекулярных диполей растворителя, ориентированных перпендикулярно к плану. Расстояние от ионов  $\text{Ag}^+$  до центров  $\text{C} \equiv \text{N}$ -связей составляет 0,23 нм. Отмечено, что ацетонитрил связан с ионами серебра не через несвязывающие орбитали  $\text{C} \equiv \text{N}$  азота, а через  $\sigma$ -связи  $\pi$ -орбитальных  $\text{C} \equiv \text{N}$ -связей вследствие того, что энергия несвязывающих орбиталей ниже, чем энергия  $\pi$ -орбиталей.

В области составов смешанного растворителя от 0,2 до 0,4 м.д. ацетонитрила наблюдаются небольшие изменения  $\Delta_{\text{tr}}H(\text{Ag}^+)$ , тогда как значения энтропийной составляющей энергии Гиббса переноса катиона остаются практически постоянными. Дальнейшее увеличение содержания апротонного компонента в бинарной смеси не приводит к изменению энтальпии сольватации серебра (I) вплоть до  $\chi_{\text{AN}}=1$  м.д., что происходит на фоне незначительного монотонного снижения негативного влияния энтропии на устойчивость сольватоккомплексов катиона с молекулами бинарного растворителя. Можно полагать, что при  $\chi_{\text{AN}}$  от 0,2 до 0,4 м.д. процесс пересольватации  $\text{Ag}(\text{I})$  практически полностью завершается. Этот факт подтверждают данные работы [13], в которой изучена сольватация ионов  $\text{Ag}^+$  в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил, исходя из рассчитанных значений радиусов сольватированных ионов ( $r_i$ ). Значения  $r_i$  представлены в таблице.

Как видно из данных таблицы, значения  $r_i$  постоянны в диапазоне составов смешанного растворителя  $\text{MeOH}-\text{AN}$  от 1,0 до  $\sim 0,4$  м.д. AN. Дальнейшее снижение содержания ацетонитрила в смешанном растворителе приводит к росту  $r_i$  для

серебра (I) за счет того, что сольватоккомплекс  $[\text{Ag}(\text{AN})_4]^+$  изменяется на  $[\text{Ag}(\text{AN})_2]^+$ , и потеря двух молекул AN в первой сольватной сфере  $\text{Ag}^+$  заменяется на три молекулы  $\text{MeOH}$  [13]. В чистом метаноле ион  $\text{Ag}(\text{I})$  сольватирован пятью молекулами  $\text{MeOH}$  [13].

Таблица

Радиусы сольватированных ионов серебра (I) в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил при 25°C [13]

Table. Radii of solvated silver ions (I) in mixed methanol-acetonitrile solvents at 25°C [13]

$\chi_{\text{AN}}$ , м.д.	0	0,03	0,15	0,32	0,56	0,73	0,95	1,0
$r_i$ , Å	4,4	4,3	4,2	4,1	4,0	4,0	4,0	4,0

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В37.21.0801.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. Комплексообразование в неводных растворах (Проблемы химии растворов). М.: Наука. 1989. 256 с.;  
Krestov G.A., Afanasiev V.N., Agafonov A.V. Complex formation in non-aqueous-solutions (Problems of solution chemistry). М.: Nauka. 1989. 256 p. (in Russian).
2. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1984. 272 с.;  
Krestov G.A. Thermodynamics of ionic processes in solutions. L.: Khimiya. 1984. 272 p. (in Russian).
3. Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 44-53;  
Sharnin V. A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 44-53 (in Russian).
4. Шарнин В.А. // Коорд. химия. 1996. Т. 22. Вып. 5. С. 418-421;  
Sharnin V.A. // Koord. Khimiya. 1996. V. 22. N 5. P. 418-421 (in Russian).
5. Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Шарнин В.А. // ЖФХ. 2012. Т. 86. Вып. 1. С. 56-58;  
Kuz'mina I. A., Usacheva T. R., Sharnin V. A. // Zhurn. Phys. Khimii. 2012. V. 86. N 1. P. 56-58 (in Russian).
6. Cox D.G., Waghorne W.E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1984. V. 80. N 1. P. 1267-1278.
7. Piekarska A., Taniewska-Osinska S. // J. Thermochim. Acta. 1992. V. 194. P. 109-116.
8. Subramanian S., Kalidas C. // Electrochimica Acta. 1984. V. 29. N 6. P. 753-756.
9. Gritzner G. // Pure and Appl. Chem. 1988. V. 60. N 12. P. 1743-1756.
10. Alexander R., Parker A.J., Shep J.H., Waghorne W.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 1148-1158.
11. Ozutsumi K., Kitakaze A., Iinomi M., Ohtaki H. // J. Mol. Liquids. 1997. V. 73-74. P. 385-396.
12. Ichikawa T., Yoshida H., Li Anson S.V., Kevan L. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. N 16. P. 4329-4337.
13. Gill D.S., Chauhan M.S. // Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge. 1984. Bd. 140. S. 139-148.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,  
кафедра общей химической технологии

Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, И.С. Страхов, М.И. Штильман

## КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ФЕНИЛ-1,4-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

e-mail: valsorja@mail.ru, yukorshak@yandex.ru, strach-07@mail.ru, shtilmanm@yandex.ru

*Потенциометрическим методом исследована кинетика окислительной полимеризации N-фенил-1,4-фенилендиаминa под действием пероксидисульфата аммония в водном растворе. Установлено отсутствие автокатализа, впервые доказан цепной механизм формирования полианилина.*

**Ключевые слова:** полианилин, окислительная полимеризация, N-фенил-1,4-фенилендиамин, пероксидисульфат аммония, механизм

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что окислительная полимеризация анилина – процесс автокаталитический [1–4]. Окислительная полимеризация анилина начинается со стадии медленного одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион с образованием катион-радикала анилина, который далее быстро рекомбинирует с образованием димера N-фенил-1,4-фенилендиаминa (схема 1) [5]. Димер (N-фенил-1,4-фенилендиамин) далее вступает в акт одноэлектронного переноса с образованием соответствующего катион-радикала, который быстро рекомбинирует с катион-радикалом мономера с образованием тримера и т.д. (схема 1).

Аминобензойные фрагменты олигомеров анилина подвержены быстрому окислению до электронодефицитных хинондииминных фрагментов, которые, как ранее показали авторы, медленно образуют комплекс с переносом заряда

(КПЗ) с электроноизбыточным мономером [4]. Возникновение частичного положительного заряда на бензойном кольце анилина в КПЗ является причиной дальнейшего быстрого окисления КПЗ отрицательно заряженным пероксидисульфат-ионом с образованием катион-радикала анилина и высвобождением хинондииминного фрагмента, что и объясняет наличие автокатализа (схема 2).

Особый интерес представляет исследование кинетики окислительной полимеризации димера анилина (N-фенил-1,4-фенилендиамин), образующегося на первой стадии процесса окислительной полимеризации анилина. Как следует из предполагаемого механизма образования цепи полианилина (схема 1), окислительная полимеризация анилина – цепной процесс. Вместе с тем, это предположение недостаточно обосновано, а

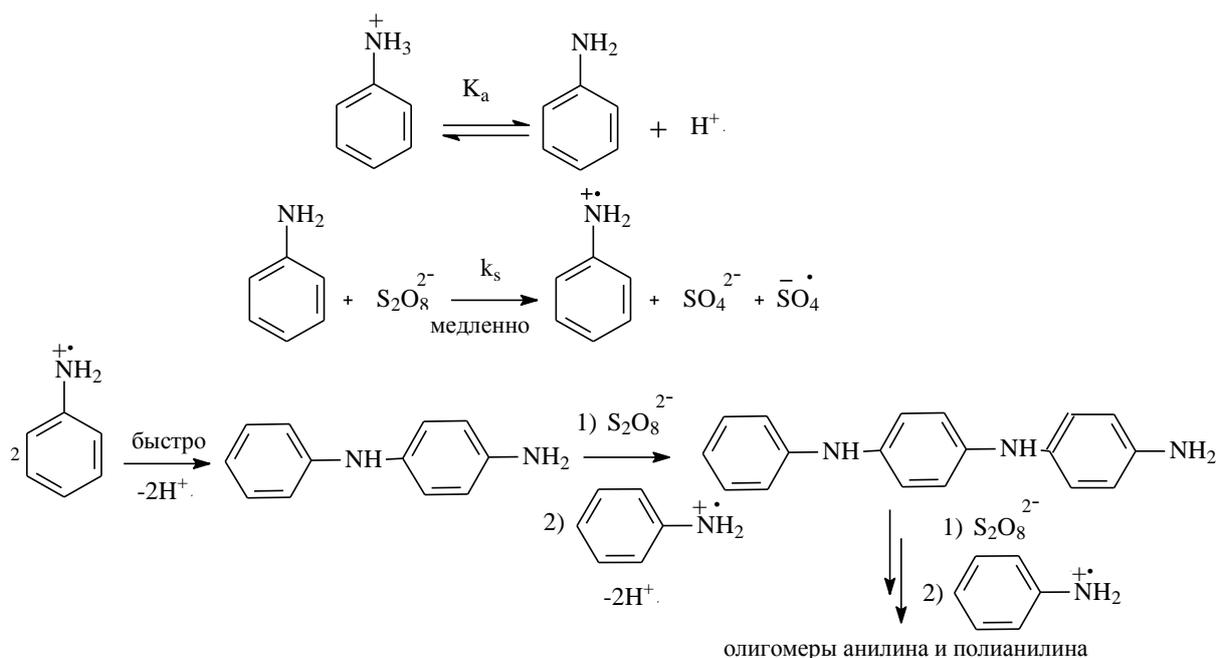


Схема 1  
Scheme 1

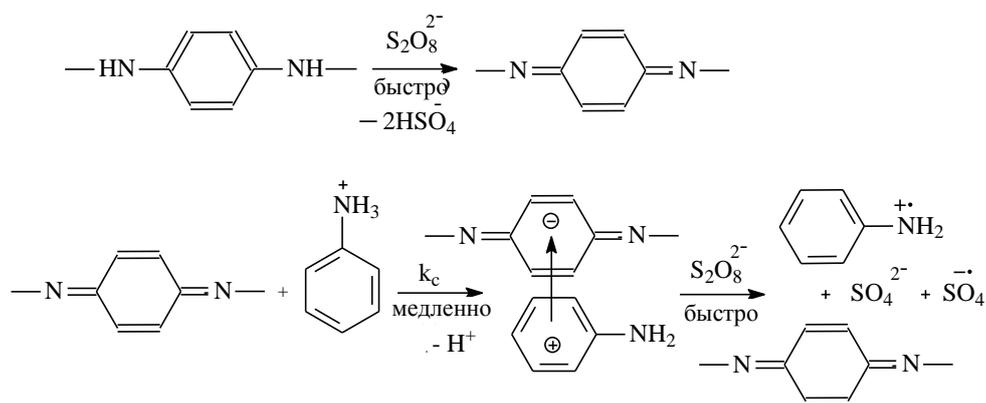


Схема 2  
Scheme 2

ступенчатый характер окислительной полимеризации анилина не может быть отвергнут на основании имеющихся в литературе данных.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики окислительной полимеризации N-фенил-1,4-фенилендиамина.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе потенциометрическим методом исследована кинетика окислительной полимеризации N-фенил-1,4-фенилендиамина в солянокислом водном растворе в присутствии пероксидисульфата аммония в качестве окислителя. В 10 мл 0.4 М соляной кислоты растворяют 0.184 г N-фенил-1,4-фенилендиамина при температуре 50°C и интенсивном перемешивании в течение 1 часа. В 90 мл дважды дистиллированной воды растворяют 2,28 г пероксидисульфата аммония. Полученные растворы термостатируют в течение 30 мин, затем смешивают, отмечая изменения pH реакционной системы во времени вплоть до достижения постоянного значения pH среды (рН-метр Экотест 2000). Кинетические измерения проводят последовательно при температуре 30, 35 и 40°C.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мономер N-фенил-1,4-фенилендиамин представляет собой сильное основание по первой ступени и очень слабое по второй. Так  $pK_a$  сопряженной ему двухосновной кислоты по первой ступени составляет 5,2, тогда как по второй ступени — 0,71 [6]. Последнее означает, что в исследованном интервале изменения pH (от 1,75 до

1,40) N-фенил-1,4-фенилендиамин почти полностью протонирован по первичному атому азота, тогда как по вторичному атому азота он протонирован незначительно. Таким образом, в исследованных условиях исходный мономер представляет моногидрохлорид N-фенил-1,4-фенилендиамина.

При окислительной полимеризации N-фенил-1,4-фенилендиамина образуется полианилин (эмеральдиновая соль), о чем свидетельствует совпадение всех полос в ИК спектрах продуктов окисления анилина и N-фенил-1,4-фенилендиамина под действием пероксидисульфата аммония (схема 3). Основными полосами поглощения в ИК спектре эмеральдиновой соли являются [7]:

- 1) 3384  $cm^{-1}$  (валентные колебания N — H связи эмеральдиновой соли);
- 2) 2920  $cm^{-1}$  и 2850  $cm^{-1}$  (валентные колебания связи =C—H аминобензойных и хинондииминных фрагментов);
- 3) 1500  $cm^{-1}$  и 1600  $cm^{-1}$  (симметричные и асимметричные пульсационные колебания бензойного кольца);
- 4) 833  $cm^{-1}$ , (внеплоскостные деформационные колебания C—H-связей аминобензойных фрагментов);
- 5) 620  $cm^{-1}$  (деформационные колебания C=C—H-связей хинондииминных фрагментов).

Вместе с тем, измерение pH реакционной среды во времени позволяет рассчитать концентрацию мономера в любой момент времени, согласно уравнению (1):

$$[D] = [D]_0 - (10^{-pH} - [H^+]_0)/g, \quad (1)$$

где  $[D]_0$ ,  $[D]$  — начальная и текущая концентрации

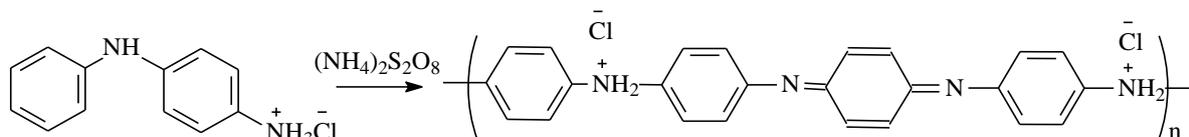


Схема 3  
Scheme 3

протонированного N-фенил-1,4-фенилендиамин;  $g = ([H^+]_k - [H^+]_0) / [D]_0$  – количество протонов, выделяющихся на один моль вступившего в реакцию мономера;  $[H^+]_0$ ,  $[H^+]_k$  – начальная и конечная концентрации протонов в реакционной системе.

Так как первичная аминогруппа мономера протонирована, то окислительная полимеризация начинается с одноэлектронного переноса со свободной вторичной аминогруппы, что приводит к образованию катион-радикала N-фенил-1,4-фенилендиамин, который участвует далее в быстрой рекомбинации. Таким образом, скорость одноэлектронного переноса с молекулы мономера не зависит от pH среды при его изменении в значительном интервале, что полностью согласуется с результатами эксперимента. Скорость одноэлектронного переноса с N-фенил-1,4-фенилендиамин подчиняется уравнению второго порядка (2).

$$-d[D]/dt = k_s[D][Ox], \quad (2)$$

где  $[Ox]$  – текущая концентрация пероксидисульфата аммония (окислителя);  $k_s$  – константа скорости одноэлектронного переноса с молекулы N-фенил-1,4-фенилендиамин на пероксидисульфат-ион.

Так как окислительная полимеризация N-фенил-1,4-фенилендиамин проводилась в десятикратном избытке окислителя (пероксидисульфата аммония), то можно принять в любой момент времени  $[Ox] = [Ox]_0$ , что равносильно преобразованию уравнения (2) в уравнение (3) первого порядка.

$$-d[D]/dt = k_s[D][Ox]_0. \quad (3)$$

Интегрируя уравнение (3), получаем линейное уравнение (4) в координатах  $\langle \ln[D] - t \rangle$ :

$$[D] = [D]_0 \exp(-k_s[Ox]_0 t) \quad (4)$$

Уравнение (4) в координатах  $\langle \ln[D] - t \rangle$  обнаруживает хорошее соответствие с результатами эксперимента, причем экспериментальные текущие концентрации мономера были рассчитаны по уравнению (1) (рис. 1).

Константа скорости одноэлектронного переноса с молекулы димера на пероксидисульфат-ион, рассчитанные по тангенсу угла наклона прямых (рис. 1) в соответствии с уравнением (4) составляют 0,031; 0,036; 0,043 л/(моль·с) при температурах 30, 35 и 40°C соответственно. Энергия активации одноэлектронного переноса с молекулы N-фенил-1,4-фенилендиамин на пероксидисульфат-ион составляет 26 кДж/моль.

Константы скорости одноэлектронного переноса с молекулы N-фенил-1,4-фенилендиамин на пероксидисульфат-ион существенно превышают константы скорости одноэлектронного переноса с молекулы анилина, определенные

авторами ранее в работе [8]. Энергия активации одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион составляет 94 кДж/моль, тогда как для аналогичного процесса с участием N-фенил-1,4-фенилендиамин 26 кДж/моль, что объясняется большей резонансной стабилизацией переходного состояния в случае окисления димера и полностью согласуется с предположениями, высказанными в работе [1].

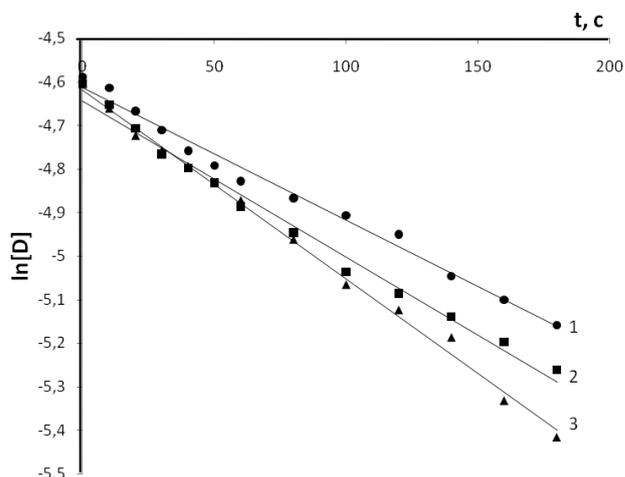


Рис. 1. Экспериментальные данные по текущей концентрации N-фенил-1,4-фенилендиамин в координатах  $\langle \ln[D] - t \rangle$  при трех различных температурах: 1–30, 2–35, 3–40°C

Fig. 1. Experimental results on the current N-phenyl-1,4-phenylenediamine concentration in  $\langle \ln[D] - t \rangle$  coordinates at three various temperatures: 1–30, 2–35, 3–40°C

Соответствие экспериментальных данных уравнению (4) свидетельствует об отсутствии автокатализа при окислительной полимеризации димера анилина. Вместе с тем, достоверно установлено, что окислительная полимеризация анилина процесс автокаталитический [1–4]. Также общеизвестно, что димер анилина (N-фенил-1,4-фенилендиамин) образуется в процессе окислительной полимеризации анилина [1–3]. Таким образом, окислительная полимеризация анилина и сополимеризация анилина с его димером (N-фенил-1,4-фенилендиамин) протекают автокаталитически, а окислительная полимеризация N-фенил-1,4-фенилендиамин осуществляется без автокатализа. Последнее, возможно лишь тогда, когда рост цепи осуществляется присоединением катион-радикалов анилина, а не катион-радикалов олигомеров, включая димер. Таким образом, формирование цепи полианилина в условиях окислительной полимеризации анилина пероксидисульфатом аммония в водной среде протекает согласно цепному, а не ступенчатому механизму. Это позволяет подтвердить справедливость механизма окислительной полимеризации анилина представленного на схеме 1 и 2.

Экспериментальные и теоретические кинетические кривые, рассчитанные по уравнению (4) с учетом определенных констант скоростей находятся в удовлетворительном согласии (рис. 2).

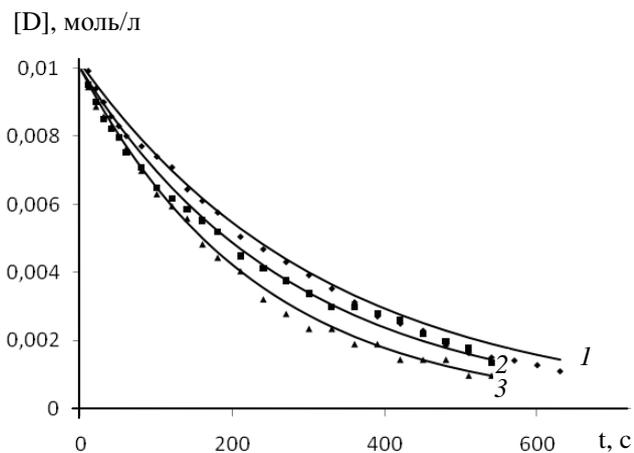


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические кинетические кривые в условиях окислительной полимеризации N-фенил-1,4-фенилендиамина в 0,01M водном растворе в присутствии 10 кратного мольного избытка пероксидисульфата аммония: 1–30, 2–35, 3–40°C

Fig. 2. Experimental and theoretical kinetic curves at the process of N-phenyl-1,4-phenylenediamine oxidative polymerization in 0.01M aqueous solution and at 10-fold molar excess of ammonia peroxydisulfate: 1–30, 2–35, 3–40°C

Полученные кинетические данные согласуются с механизмом окислительной полимеризации N-фенил-1,4-фенилендиамина, приведенном на схеме 4.

Отсутствие автокатализа в условиях окислительной полимеризации N-фенил-1,4-фенилендиамина не исключает возможности его полимеризации по цепному механизму, одновременно

подтверждая цепной механизм полимеризации анилина. Как было ранее показано авторами [4], автокатализ в условиях окислительной полимеризации анилина связан с большей скоростью образования комплекса с переносом заряда между анилином и хинондииминными фрагментами, сосредоточенными на поверхности агрегатов полианилина (схема 2) по сравнению со скоростью одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион, протекающего в фазе водного раствора (схема 1) [4]. Вместе с тем, скорость одноэлектронного переноса с димера анилина (N-фенил-1,4-фенилендиамина) значительно выше скорости одноэлектронного переноса с анилина, а скорость диффузии димера анилина к хинондииминным фрагментам существенно меньше, чем скорость диффузии самого анилина. Также анилин в кислой среде ( $\text{pH} < 2$ ) почти полностью протонирован, а доля основной формы, активной в одноэлектронном переносе, мала, тогда как в случае димера анилина (N-фенил-1,4-фенилендиамина) одна аминогруппа не участвует в солеобразовании в исследованном интервале pH среды.

Отмеченные обстоятельства приводят к значительному увеличению скорости одноэлектронного переноса с димера анилина по сравнению со скоростью комплексообразования хинондииминных фрагментов цепи полианилина и димера, так что роль последнего процесса не существенна, что подтверждается экспериментально наблюдаемым отсутствием автокатализа при полимеризации N-фенил-1,4-фенилендиамина.

Рост цепи в условиях окислительной полимеризации N-фенил-1,4-фенилендиамина обусловлен быстрой рекомбинацией катион-радикалов

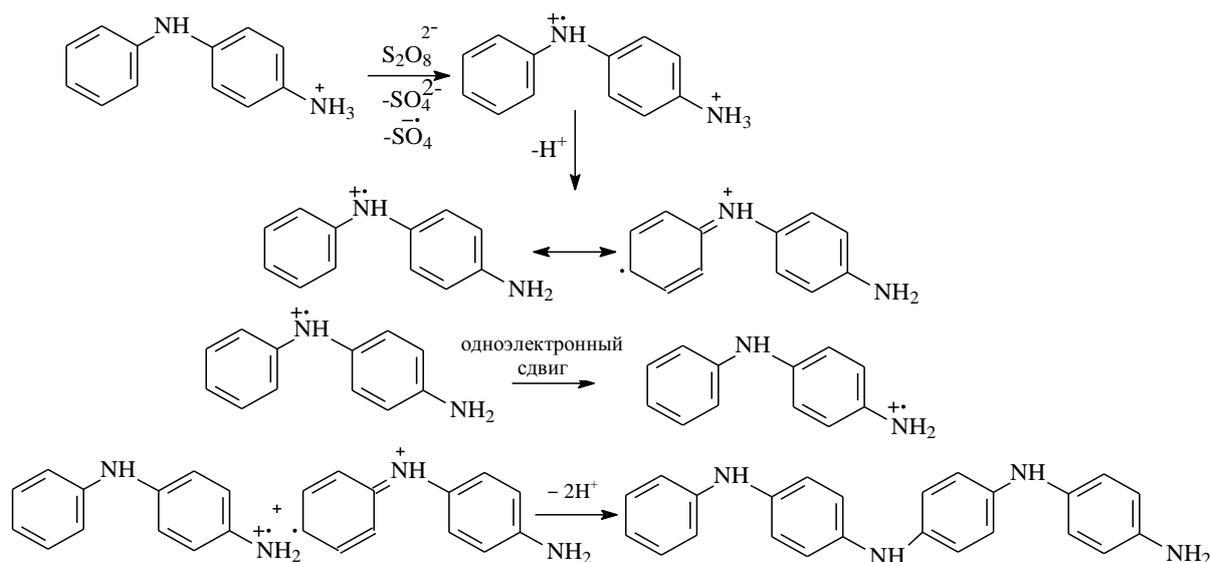


Схема 4  
Scheme 4

N-фенил-1,4-фенилендиамин с катион-радикалами *n*-меров, существующих в виде агрегатов в растворе. Вместе с тем, образование катион-радикалов N-фенил-1,4-фенилендиамин в лимитирующей скорости стадии происходит почти только за счет одноэлектронного переноса без участия хинондииминных фрагментов цепи полианилина, что приводит к не автокаталитическому течению окислительной полимеризации димера анилина.

#### ВЫВОДЫ

Показано, что окислительная полимеризация N-фенил-1,4-фенилендиамин протекает без автоускорения, что является прямым доказательством цепного характера окислительной полимеризации анилина, а также находится в соответствии с предложенным механизмом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yen Wei, Xun Tang, Yan Sun // J. Polymer. Sci. 1989. V. 27. P. 2385 – 2396.
2. Ida Mav, Majda Zigon // J. Polymer. Sci. 2001. V. 39. P.2471 – 2481.
3. Yen Wei, Yan Sun, Xun Tang // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P.4878 - 4881.
4. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 83 – 86; Mezhuев Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Koledenkov A.A., Ustinova M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 83 – 86 (in Russian).
5. Gospodinova N., Terlemezyan L. // Prog. Polymers. Sci. 1998. V. 23. P. 1443.
6. Пальм В.А. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. Т. 5 М.: ВИНТИ. 1975. 606 с.; Palm V.A. Tables of rate constants and equilibrium constants of heterolytic organic reactions. V. 5 M.: VINITI. 1975. 606. p (in Russian).
7. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Осадченко С.В., Салоп М.А. // Пластические массы. 2012. № 2. С. 20 – 22; Mezhuев Ya.O., Korshak Y.V., Shtilman M.I., Osadchenko S.V., Salop M.A. // Plasticheskie massy. 2012. N 2. P. 20 – 22 (in Russian).
8. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 78 – 80; Mezhuев Ya.O., Korshak Y.V., Shtilman M.I., Koledenkov A.A., Ustinova M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 78 – 80 (in Russian).

УДК 537.525

Д.Б. Мурин, А.М. Ефремов, В.И. Светцов

### ВЕРОЯТНОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ В ПЛАЗМЕ СМЕСЕЙ HCl С ИНЕРТНЫМИ И МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ГАЗАМИ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: efremov@isuct.ru, svetsov@isuct.ru, dim86@mail.ru

*При совместном использовании методов диагностики и моделирования плазмы выявлены зависимости вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов хлора и водорода на стекле в зоне плазмы от начального состава смесей HCl с Ar, He, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>.*

**Ключевые слова:** плазма, излучение, интенсивность, возбуждение, рекомбинация, хлористый водород, вероятность, моделирование

Бинарные смеси HCl с атомарными (Ar, He) и молекулярными (H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) газами являются перспективными плазмообразующими средами для процессов размерного структурирования и очистки поверхности металлов и полупроводников в технологии микроэлектроники [1, 2]. Достоинством таких систем является возможность регулирования выходных параметров целевого процесса (скорость, анизотропия, селективность от-

носительно материала маски) варьированием типа газа-добавки и начального состава смеси. Разработка новых и оптимизация существующих плазменных технологий требует знания механизмов плазмохимических процессов и их кинетических характеристик (констант скоростей, вероятностей). В частности, в условиях газоразрядной плазмы пониженного давления параметрами принципиальной важности являются вероятности

гетерогенной рекомбинации атомов, определяющие стационарный состав как нейтральных, так и заряженных частиц. В предшествующих работах по экспериментальному исследованию и моделированию плазмы смесей HCl-Ar, He, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> [3 - 5] полагалось, что вероятности гетерогенной рекомбинации атомов хлора ( $\gamma_{Cl}$ ) и водорода ( $\gamma_H$ ) не зависят от начального состава смеси. По сути, такое приближение является не вполне верным из-за изменения температуры стенки реактора и плотности потока ионов на поверхность. Целью данной работы являлось исследование влияния начального состава смесей HCl с Ar, He, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> на вероятности гетерогенной рекомбинации атомов хлора и водорода на стекле в зоне положительного столба тлеющего разряда постоянного тока.

Плазма тлеющего разряда постоянного тока возбуждалась в цилиндрическом проточном реакторе (радиус  $r = 1.4$  см, длина зоны разряда  $l = 36$  см), изготовленном из стекла марки С-49. В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда ( $i_p = 10-35$  мА), давление газа ( $p = 20-200$  Па) и расход газа ( $q = 2$  см<sup>3</sup>/сек при нормальных условиях). Спектральные исследования проводились с помощью спектрометра AvaSpec-2048-2. Моделирование плазмы проводилось путем совместного решения стационарного кинетического уравнения Больцмана, уравнения электропроводности плазмы и уравнений химической кинетики образования и гибели нейтральных и заряженных частиц с учетом условия квазинейтральности. Подробно методика математического моделирования описана в работах [4, 6, 7].

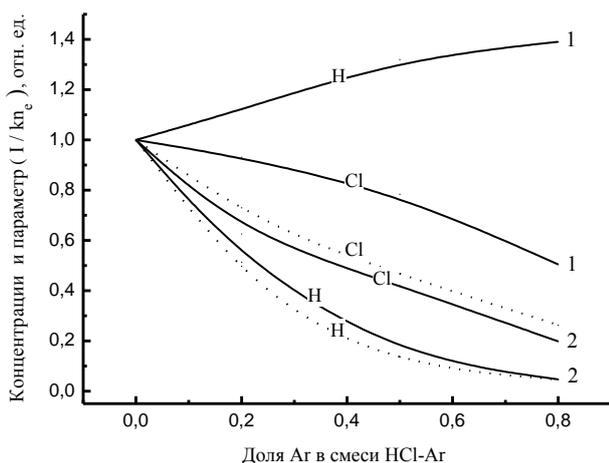


Рис. Влияние начального состава смеси HCl-Ar на расчетные значения концентраций (линии) и параметры  $I/k_{ex}n_e$  (точки) для H и Cl: 1 – расчет в предположении  $\gamma_H, \gamma_{Cl} = \text{const}$ , 2 – расчет с использованием данных таблицы

Fig. The influence of the initial composition of HCl-Ar mixtures on the calculated concentrations (lines) and the  $I/k_{ex}n_e$  parameters (points) for H and Cl: 1 – calculation at the assumption of  $\gamma_H, \gamma_{Cl} = \text{const}$ , 2 – calculation using the data from Table

Эксперименты показали, что в исследованном диапазоне условий, как в плазме чистого HCl, так и во всех указанных смесях, в излучении наиболее интенсивно проявляются линии излучения атомов Cl 725.7 нм ( $4p^4S^0 \rightarrow 4s^4P, \epsilon_{th} = 10.6$  эВ), Cl 837.6 нм ( $4p^4D^0 \rightarrow 4s^4P, \epsilon_{th} = 10.4$  эВ), H 656.4 нм ( $3d^2D \rightarrow 2p^2P^0, \epsilon_{th} = 12.09$  эВ) и полоса излучения Cl<sub>2</sub> ( $2^3\Pi_g \rightarrow 1^3\Pi_u, 256.4$  нм,  $\epsilon_{th} \sim 8.2$  эВ). Во всех случаях, заселение верхних состояний происходит при возбуждении электронным ударом из основного состояния, а излучательная дезактивация является основным механизмом релаксации [5, 8]. Это позволяет полагать, что для всех указанных линий и полос заселенность возбужденного состояния и интенсивность излучения ( $I$ ) пропорциональны скорости возбуждения, при этом величина  $I/k_{ex}n_e$  (где  $k_{ex}$  – константа скорости возбуждения,  $n_e$  – концентрация электронов) отражает изменение концентраций соответствующих частиц при варьировании внешних параметров плазмы, в том числе – начального состава смеси. При моделировании плазмы было найдено, что в рамках рекомендованной в работах [4, 6, 7] кинетической схемы, и в предположении  $\gamma_{Cl}, \gamma_H = \text{const}$ , имеют место существенные различия поведения расчетных концентраций атомов водорода и хлора с параметром ( $I/k_{ex}n_e$ ) для излучения H и Cl (рисунок). В то же время, удовлетворительное согласие эксперимента с расчетом может быть достигнуто при  $\gamma_{Cl}, \gamma_H \neq \text{const}$  и неизменности кинетических характеристик других процессов, включенных в модель. Вероятности гетерогенной рекомбинации, обеспечивающие такое согласие, приведены в таблице. Из таблицы видно, что для большинства смесей с ростом доли газа-добавки наблюдается некоторое, в пределах одного порядка, снижение величины  $\gamma_{Cl}$  и значительное увеличение  $\gamma_H$ . Исключением является смесь HCl-Cl<sub>2</sub>, в которой в диапазоне содержания Cl<sub>2</sub> 0–80%  $\gamma_{Cl} \approx \text{const}$ , а  $\gamma_H$  снижается на порядок величины. Сопоставление этих данных с результатами работ [9, 10] показывает отсутствие однозначных корреляций поведения  $\gamma_{Cl}$  и  $\gamma_H$  с изменениями температуры стенки реактора и плотности потока ионов на стенку разрядной трубки. Скорее всего, наблюдаемые зависимости являются следствием совокупности нескольких факторов, вызывающих как изменение адсорбционно-десорбционного равновесия в системах Cl  $\leftrightarrow$  Cl(ads) и H  $\leftrightarrow$  H(ads), так и перераспределение эффективностей параллельных механизмов рекомбинации, таких как Cl(ads) + H/Cl  $\rightarrow$  HCl/Cl<sub>2</sub> и H(ads) + H/Cl  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>/HCl. Очевидно, что ответ на данный вопрос могут дать дальнейшие исследования.

**Таблица**

**Влияние начального состава смесей на вероятности гетерогенной рекомбинации атомов хлора и водорода**  
**Table. The influence of the initial composition of mixtures on the probability of heterogeneous recombination of hydrogen and chlorine atoms**

Доля газа-добавки	HCl-Ar		HCl-He		HCl-H <sub>2</sub>		HCl-Cl <sub>2</sub>		HCl-O <sub>2</sub>	
	$\gamma_{Cl} 10^{-4}$	$\gamma_H 10^{-4}$								
0	8,23	2,00	8,34	2,03	8,27	2,01	8,23	2,00	8,24	2,00
0,2	5,12	54,6	4,45	23,6	6,47	8,70	7,82	0,93	1,20	21,6
0,5	2,49	225	3,50	40,8	4,81	13,6	7,42	0,44	0,39	58,9
0,8	2,26	549	3,44	83,4	0,22	23,2	7,19	0,21	0,26	351

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 12-07-00217-а.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Толливер Д., Новицки Р., Хесс Д. Плазменная технология в производстве СБИС. / Под ред. Айнспрука Н., Брауна Д. Пер. с англ. Мир. 1987. 420 с.;  
**Tolliver D., Nowicki R., Hess D.** Plasma technology in the production of ULSI. / Ed. Aynspruk N., Brown D. M.: Mir. 1987. 420 p. (in Russian).
2. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М.: Энергоатомиздат. 1987. 264 с.;  
**Danilin B.S., Kireev V.Yu.** The use of low-temperature plasma for etching and cleaning materials. M.: Energoatomizdat. 1987. 264 p. (in Russian).
3. Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В. И., Пивоваренко С. А., Овцын А.А., Шабдаров С. С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 29-33;  
**Murin D.B., Efremov A.M., Svetstov V.I., Pivovaryonok S.A., Ovtsyn A.A., Shabadarov S.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn.

- Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 4. P. 29-33 (in Russian).
4. **Efremov A.M., Yudina A.V., Davlyatshina A.A., Murin D.B., Svetsov V.I.** // Proceedings of SPIE. The International Society for Optical Engineering. 2013. V. 8700. 870003-1.
5. **Пивоваренко С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И.** // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49. № 4. С. 509–512;  
**Pivovarenok S.A., Dunaev A.V., Murin D.B., Efremov A.M., Svetstov V.I.** // Teplophys. Vys. Temp.. 2011. V. 49. N 4. P. 509-512 (in Russian).
6. **Ефремов А.М., Светцов В.И., Балашов Д.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 3. С. 118-122;  
**Efremov A.M., Svetstov V.I., Balashov D.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 3. P. 118-122 (in Russian).
7. **Юдина А.В., Ефремов А.М., Лемехов С.С., Светцов В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 36-39;  
**Yudina A.V., Efremov A.M., Lemekhov S.S., Svetstov V.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 36-39 (in Russian).
8. **Ефремов А.М., Куприяновская А.П., Светцов В. И.** // Журнал прикладной спектроскопии. 1993. Т. 59. № 3–4. С. 221–225;  
**Efremov A.M., Kupriyanovskaya A.P., Svetstov V.I.** // Zhurn. Prikl. Spektroskopii. 1993. V. 59. N 3–4. P. 221-225 (in Russian).
9. **Рыбкин В.В., Исляйкин А.М. Светцов В. И.** // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 5. С. 60–63;  
**Rybkin V. V., Islyaikin A. M., Svetstov V.I.** // Physika I Khimiya Obrabotki Materialov. 1997. N 5. P. 60–63 (in Russian).
10. **Ефремов А.М., Светцов В. И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 2. С. 104–107;  
**Efremov, A.M., Svetstov V.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 2. P. 104–107 (in Russian).

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин

ИМПЕДАНС АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА FeSi-ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРЕ  
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ(Пермский государственный национальный исследовательский университет)  
e-mail: ashein@psu.ru

*Методом импедансной спектроскопии изучено поведение FeSi-электрода в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в области анодных потенциалов от 0 до 2,2 В. Спектры импеданса интерпретированы в предположении о формировании на поверхности силицида железа оксидной пленки, преимущественно состоящей из SiO<sub>2</sub>. Проанализирована зависимость параметров эквивалентной электрической схемы от потенциала электрода. Рассчитана толщина оксидной пленки.*

**Ключевые слова:** силицид железа, анодное растворение, пассивация, импеданс

## ВВЕДЕНИЕ

Механизм и кинетика анодных процессов на силицидах переходных металлов в кислых электролитах исследуются уже в течение многих лет [1], что связано с широким использованием данных материалов в технике, в практике противокоррозионной защиты.

Авторами [2-9], исследовавшими силициды металлов триады железа в кислых средах методами квазистационарной и циклической вольтамперометрии, электронной микроскопии, были раскрыты основные закономерности протекающих на их поверхности электродных процессов. Применение метода импедансной спектроскопии к исследованию анодного поведения силицидов кобальта, содержащих переменное количество кремния (Co<sub>2</sub>Si [10], CoSi [11] и CoSi<sub>2</sub> [12]), позволило более детально рассмотреть механизмы протекающих на их поверхности электродных процессов и получить ряд новых результатов, касающихся процессов селективного растворения металлической составляющей сплава и закономерностей формирования пассивных пленок на силицидах.

В данной работе метод импедансной спектроскопии использован для исследования поведения FeSi-электрода в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в области анодных потенциалов (от 0 до 2,20 В (н.в.э.)). Ранее [1, 5-7] коррозионно-электрохимическое поведение FeSi было изучено методами вольтамперометрии, хроноамперометрии и электронной микроскопии.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимический импеданс моносилицида железа изучен в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при комнатной температуре (~ 25°C) в условиях естественной аэрации.

Используемый для измерений силицид железа был получен методом Чохральского из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si) и карбонильного железа марки В-2 (99,98 мас.% Fe).

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода последовательно шлифовали абразивными бумагами марки Р1000 и Р2000, обезжиривали этиловым спиртом, споласкивали рабочим раствором. Для приготовления рабочего раствора использовали бидистиллят и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> марки «х.ч.». После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока 1 мА/см<sup>2</sup> в течение 20 мин.

Измерения импеданса проводили в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы электрода  $E$ , для которых описываются результаты, охватывают область от 0 до 2,20 В (здесь и далее потенциалы указаны относительно нормального водородного электрода).

Измерения проводили с помощью прибора Solartron 1280С (Solartron Analytical). Диапазон используемых в импедансных измерениях частот  $f$  – от 20 кГц до 0,008 – 0,005 Гц. Амплитуда переменного сигнала 20 мВ. Перед измерением спектра импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного тока. При измерениях и обработке данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодная потенциостатическая кривая моносилицида железа FeSi в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

представлена на рис. 1. На поляризационной кривой имеются слабо выраженные участки активного растворения и активно-пассивного перехода, соответствующие диапазонам потенциалов от 0 до 0,15 В и от 0,15 до 0,30 В, далее следуют области пассивного и транспассивного состояний электрода – от 0,30 до 1,70 В и от 1,80 до 2,20 В. Следует отметить, что в области пассивации, начиная с  $E \approx 1,2$  В, повышение анодной поляризации сопровождается небольшим увеличением плотности тока.

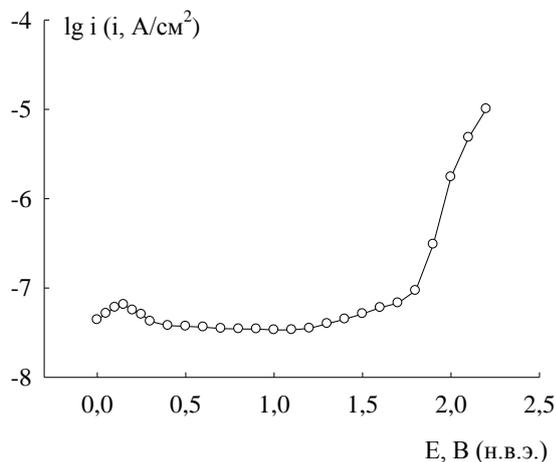


Рис. 1. Анодная потенциостатическая кривая FeSi в 0,5 М  $H_2SO_4$   
Fig. 1. Anodic polarization curve of FeSi in 0.5M  $H_2SO_4$

Годографы импеданса, описывающие поведение FeSi в растворе 0,5 М  $H_2SO_4$  в области активного растворения, переходной области, области пассивного и транспассивного состояний электрода, представляют собой однотипные кривые, состоящие из двух сильно перекрывающихся полуокружностей, расположенных в емкостной полуплоскости (рис.2, 3). Из рис.2, 3 следует, что изучаемая система во всем исследованном диапазоне потенциалов характеризуется не менее чем двумя постоянными времени  $\tau$ .

При потенциалах от 0 до 1,10 В, охватывающих области активного растворения, активно-пассивного перехода и пассивации, происходит монотонное повышение импеданса с потенциалом (рис. 2а) несмотря на то, что в начале данной области ток несколько увеличивается. В области потенциалов от 0 до 0,40 В с увеличением анодной поляризации наблюдается смещение максимума, характеризуемого бóльшей постоянной времени, в область низких частот (рис. 2б). В конце данной области разделение между максимумами становится несущественным. При  $E$  от 0,50 до 1,10 В (рис. 2б) указанные максимумы с повышением анодного потенциала сближаются: низкочастотный максимум сдвигается в область высоких частот. При выходе из данной области намечается

слабое разделение высокочастотного и низкочастотного максимумов. В области потенциалов от 1,20 до 1,70 В (рис. 3а) импеданс системы с потенциалом уменьшается в согласии с ходом анодной потенциостатической кривой. Разделение максимумов на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты сохраняется (рис. 3б). В области перепассивации импеданс FeSi-электрода в растворе 0,5 М  $H_2SO_4$  с ростом потенциала закономерно уменьшается, низкочастотный максимум на графике Бодэ постепенно исчезает (рис. 3).

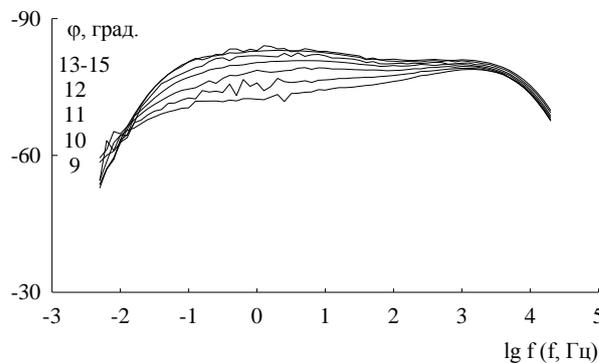
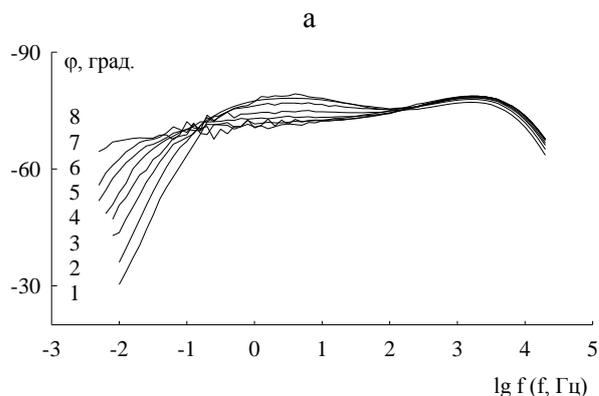
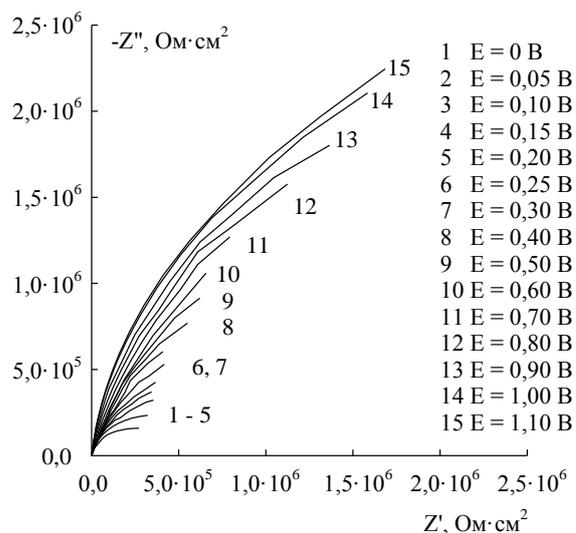


Рис. 2. Графики Найквиста (а) и Бодэ (б) для FeSi в 0,5 М  $H_2SO_4$  в области потенциалов от 0 до 1,1 В  
Fig. 2. Nyquist (а) and Bode (б) plots for FeSi in 0.5M  $H_2SO_4$  at potential range from 0 up to 1.1 V

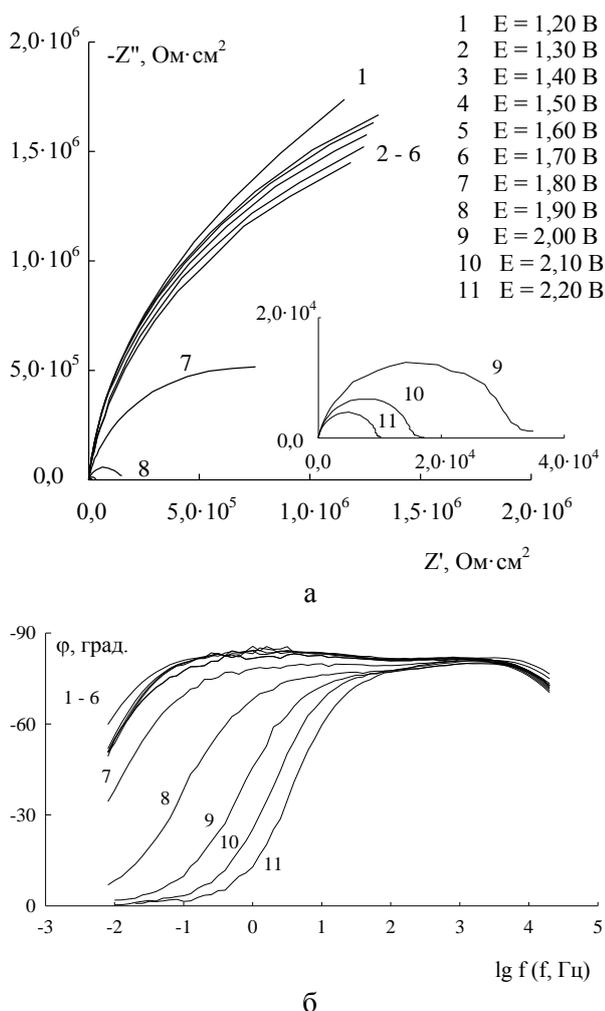


Рис. 3. Графики Найквиста (а) и Бодэ (б) для FeSi в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в области потенциалов от 1,2 до 2,2 В  
 Fig. 3. Nyquist (a) and Bode (б) plots for FeSi in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at potentials range from 1.2 up to 2.2 V

Результаты термодинамических расчетов [13], поляризационных [5-7] и импедансных измерений показали, что моносилицид железа FeSi в растворе серной кислоты в условиях анодной поляризации обладает значительной стойкостью, что связано не только с большой прочностью связей Fe-Si, но и с наличием на его поверхности химически стойкой в кислых средах оксидной пленки, преимущественно состоящей из SiO<sub>2</sub>. Учитывая, что изучаемая система во всем исследованном диапазоне потенциалов описывается как минимум двумя постоянными времени  $\tau$  и что на поверхности электрода в рассматриваемой области потенциалов присутствует оксидная пленка, для моделирования поведения FeSi в сернокислой среде при потенциалах анодной области использовали эквивалентную электрическую схему, состоящую из двух последовательно соединенных RC-цепочек и сопротивления раствора (рис. 4а). В схеме  $R_s$  – сопротивление электролита,  $R_1$  – сопротивление переноса заряда на границе оксидная пленка/

/электролит,  $C_1$  – емкость двойного электрического слоя на границе оксидная пленка/электролит,  $R_{ox}$  – сопротивление оксидной пленки,  $C_{ox}$  – емкость оксидной пленки. Замена двойнослойной емкости и емкости оксидной пленки элементами постоянной фазы CPE (рис.4б), учитывающими неоднородность электродной поверхности и оксидной пленки (вследствие гидратации, включения в состав пленки оксидов металлической составляющей сплава, структурной неоднородности), приводит к более точному количественному описанию экспериментальных данных. Импеданс элемента постоянной фазы равен  $Z_{CPE} = Q^{-1} \cdot (j\omega)^{-p}$ , где  $Q$  – обратная величина импеданса CPE при частоте  $\omega = 1$  рад/с,  $p$  – коэффициент, близкий к 1 для CPE емкостного типа и характеризующий неоднородность границы раздела оксидная пленка/электролит. Схема рис. 4б также была использована авторами работ [11, 12] для описания спектров импеданса силицидов кобальта в области анодных потенциалов.

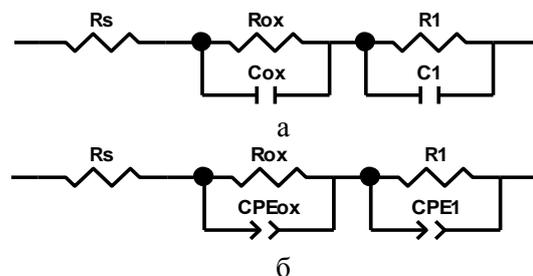


Рис. 4. Эквивалентные электрические схемы для FeSi в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при E от 0 до 2,2 В  
 Fig. 4. Equivalent electric circuits for FeSi in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at  $\Delta E = 0 - 2.2$  V

Соответствие опытных данных теоретическим представлениям в изученной области потенциалов подтверждается значениями средней ошибки регрессии  $\chi^2$  [14], которые для схемы рис. 4б составляют  $(2 - 9) \cdot 10^{-5}$  (при оценке  $\chi^2$  использовали весовые коэффициенты, рассчитанные по экспериментальным значениям модуля импеданса). Однако при E от 0,15 до 0,50 точность описания спектров импеданса схемой рис. 4б несколько ухудшается,  $\chi^2$  возрастает до  $(3 - 8) \cdot 10^{-4}$ .

Как следует из расчетов, большая постоянная времени  $\tau_{ox}$  характеризует поведение оксидной пленки на поверхности образца, а процессы релаксации в пленке связаны с ее ростом и структурными изменениями при переходе от одной области потенциалов к другой.

На рис. 5 приведен график зависимости плотности тока, постоянных времени ( $\tau_1$  и  $\tau_{ox}$ ) и сопротивлений ( $R_1$  и  $R_{ox}$ ) от потенциала электрода в полулогарифмических координатах. Из представленного графика видно, что в исследованном

диапазоне потенциалов  $\lg R_{ox}, E$ - и  $\lg \tau_{ox}, E$ -кривые изменяются антибатно по отношению к потенциостатической  $\lg i, E$ -кривой. Между  $\lg R_1, E$ -,  $\lg \tau_1, E$ - и  $\lg i, E$ -кривыми отмечается более сложная зависимость. В то же время, вклад цепочки, описываемой параметрами  $R_1$  и  $\tau_1$ , в полный импеданс системы мал. Следует отметить, что однородность оксидной пленки, характеризуемая параметром  $p_{ox}$  элемента постоянной фазы  $CPE_{ox}$ , возрастает при смещении потенциала в область пассивного состояния электрода, достигая максимального значения при  $E = 1,1$  В, и уменьшается при дальнейшем повышении потенциала. Подобная закономерность делает вероятным предположение, что фактором, обуславливающим высокое химическое сопротивление FeSi-электрода в 0,5 М  $H_2SO_4$  в области анодных потенциалов, является поверхностная оксидная пленка.

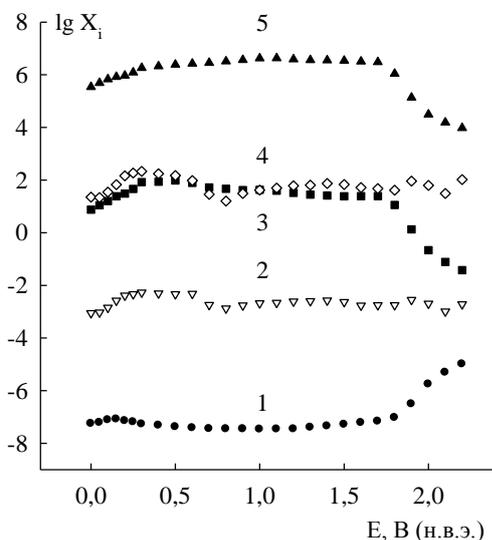


Рис. 5. Зависимости: 1 –  $\lg i$  ( $i$ ,  $A/cm^2$ ), 2 –  $\lg \tau_1$  ( $\tau_1$ , с), 3 –  $\lg \tau_{ox}$  ( $\tau_{ox}$ , с), 4 –  $\lg R_1$  ( $R_1$ ,  $Ohm \cdot cm^2$ ), 5 –  $\lg R_{ox}$  ( $R_{ox}$ ,  $Ohm \cdot cm^2$ ) от  $E$   
 Fig. 5. Dependence: 1 –  $\lg i$  ( $i$ ,  $A/cm^2$ ), 2 –  $\lg \tau_1$  ( $\tau_1$ , sec), 3 –  $\lg \tau_{ox}$  ( $\tau_{ox}$ , sec), 4 –  $\lg R_1$  ( $R_1$ ,  $Ohm \cdot cm^2$ ), 5 –  $\lg R_{ox}$  ( $R_{ox}$ ,  $Ohm \cdot cm^2$ ) on  $E$

По формуле для емкости пленки диэлектрика

$$C = \frac{f_r \epsilon_0 \epsilon S}{d}$$

были определены значения толщины  $d$  оксидной пленки, образующейся на поверхности FeSi-электрода при его анодной поляризации. В данной формуле:  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала пленки ( $\epsilon(SiO_2) = 3,9$  [15]),  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м),  $f_r$  – фактор шероховатости поверхности электрода,  $S$  – геометрическая площадь поверхности электрода.

Для расчета емкости оксидной пленки  $C_{ox}$  использовали соотношение [16]

$$C_{ox} = Q_{ox}^{p_{ox}} \cdot R_{ox}^{\frac{(1-p_{ox})}{p_{ox}}}$$

где  $Q_{ox}$  и  $p_{ox}$  – параметры элемента  $CPE_{ox}$ . Полученные значения эффективной емкости  $C_{ox}$  подставляли в формулу для емкости пленки диэлектрика и рассчитывали  $d$ . Кроме того, рассчитывали емкость из значения мнимой составляющей импеданса  $C = -1/(\omega Z'')$  при частоте 10 кГц и эту емкость считали приближенно равной емкости оксидной пленки. Оба способа дали близкие результаты для средней части изученного диапазона потенциалов электрода. Для этой области потенциалов  $d, E$ -зависимость является почти прямолинейной и имеет наклон 0,33 нм/В (при  $E$  от 0,8 до 1,6 В). Толщина пленки, рассчитанная по высокочастотной емкости, в указанном диапазоне потенциалов варьирует в пределах (1,12 – 1,38) нм. При низких  $E$  указанные способы приводили к заметно различающимся результатам, что можно, предположительно, связать с большей погрешностью определения величины  $R_{ox}$ , которая входит в формулу для расчета эффективной емкости оксидной пленки, при этих  $E$ .

Невысокие значения  $d$  и константы анодирования  $K$ , определяемой как наклон  $d, E$ -зависимости, для FeSi, возможно, связаны с тем, что в данной работе принимали фактор шероховатости поверхности равным единице, в то время как значение  $f_r$  для неоднородной поверхности твердого электрода может изменяться в широких пределах и зависит от предварительной подготовки рабочей поверхности электрода. Использование при расчетах значения  $\epsilon$  для чистого  $SiO_2$  также снижает получаемые значения  $d$  и  $K$ : включение в состав анодной пленки  $SiO_2$  малых количеств оксидов железа увеличивает диэлектрическую проницаемость материала пленки, что, соответственно, ведет к получению более высоких значений  $d$  и  $K$ . На увеличение проводимости  $SiO_2$  (согласно [17], повышение диэлектрической проницаемости веществ сопровождается ростом проводимости) с повышением содержания в нем оксидов переходных металлов указано в работах [18, 19]. Различие в значениях  $R_{ox}$  и  $\tau_{ox}$  и в их зависимости от потенциала электрода для FeSi, с одной стороны, и для CoSi [11] и CoSi<sub>2</sub> [12], с другой стороны, косвенно подтверждает то, что пассивная пленка на рассматриваемых силицидах не представляет собой чистый диоксид кремния, а содержит некоторое количество оксидов металлической составляющей сплавов.

Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение об определяющей роли неметаллической составляющей сплава в обеспечении высокой коррозионной и анодной стойкости FeSi в растворе 0,5 М  $H_2SO_4$  за счет образования на его поверхности оксидной пленки,

преимущественно состоящей из SiO<sub>2</sub>, для которой такие характеристики, как импеданс, толщина и однородность имеют максимальные значения примерно в середине области пассивного состояния электрода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Шеин А.Б.** Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Перм. гос. ун-т. 2009. 269 с.  
**Shein A.B.** Electrochemistry of silicides and germanates of transition metals. PSU. 2009. 269 p. (in Russian).
2. **Шеин А.Б., Ракитянская И.Л., Вилесов С.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 81-83;  
**Shein A.B., Rakityanskaya I.L., Vilesov S.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim.Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 81-83 (in Russian).
3. **Шеин А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 59-63;  
**Shein A.B.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim.Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 59-63 (in Russian).
4. **Шеин А.Б., Минх Р.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 48-53;  
**Shein A.B., Minkh R.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim.Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 48-53.
5. **Аитов Р.Г., Шеин А.Б.** // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 6. С. 895-899;  
**Aitov R.G., Shein A.B.** // Zashchita Metallov. 1993. V. 29. N 6. P. 895-899 (in Russian).
6. **Шеин А.Б.** // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 403-413;  
**Shein A.B.** // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. N 4. P. 479-488.
7. **Шеин А.Б., Канаева О.В.** // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 8. С. 1034-1037;  
**Shein A.B., Kanaeva O.V.** // Elektrokimiya. 2000. V. 36. N 8. P. 1034-1037 (in Russian).
8. **Аитов Р.Г., Шеин А.Б.** // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 5. С. 611-615;  
**Aitov R.G., Shein A.B.** // Elektrokimiya. 1993. V. 29. N 5. P. 611-615 (in Russian).
9. **Шеин А.Б.** // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 8. С. 900-903;  
**Shein A.B.** // Elektrokimiya. 1998. V. 34. N 8. P. 900-903 (in Russian).
10. **Кичигин В.И., Шеин А.Б.** // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 2. С. 218-224;  
**Kichigin V.I., Shein A.B.** // Fizykokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. 2012. V. 47. N 2. P. 218-224 (in Russian).
11. **Пантелеева В.В., Шеин А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 35-40;  
**Panteleeva V.V., Shein A.B.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim.Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 35-40 (in Russian).
12. **Кичигин В.И., Шеин А.Б.** // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 218-224;  
**Kichigin V.I., Shein A.B.** // Fizykokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. 2011. V. 47. N 2. P. 218-224 (in Russian).
13. **Латимер В.М.** Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ. 1954. 400 с.;  
**Latimer V.M.** Oxidative states of elements and their potentials in aqueous solutions. М.: IL. 1954. 400 p. (in Russian).
14. **Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шеин А.Б.** Импеданс электрохимических и коррозионных систем: Учеб. пособие по спецкурсу. Перм. гос. ун-т. 2009. 239 с.;  
**Kichigin V.I., Sherstobitova I.N., Shein A.B.** Impedance of electrochemical and corrosive systems. Tutorial on special course. PSU. 2009. 239 p. (in Russian).
15. **Иванченко М.В., Гриценко В.А., Непомнящий А.В., Саранин А.А.** // ЖТФ. 2012. Т. 82. № 5. С. 115-119;  
**Ivanchenko M.V., Gritsenko V.A., Nepomnyashchy A.V., Saranin A.A.** // Zhurn.Techn.Fiziki. 2012. V. 82. N 5. P. 115-119 (in Russian).
16. **Hirschorn B., Orazem M.E., Tribollet B.** // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. N 21. P. 6218-6227.
17. **Бацанов С.С., Галко В.И., Папугин К.В.** // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 12. С. 1500-1503;  
**Batsanov S.S., Galko V.I., Papugin K.V.** // Neorganicheskie materialy. 2010. V. 46. N 12. P. 1500-1503 (in Russian).
18. **Viswanath R.N., Chandra Bose A., Ramasamy S.** // J. Phys. Chem. Solids. 2001. V. 62. N 11. P. 1991-1998.
19. **Omran Z.A.** // Commun. Fac. Scit. Univ. Ank. Series C. 1994. V. 40. P. 31-44.

Кафедра физической химии

М.В. Володарский\*, С.В. Макаров\*\*, А.С. Макарова\*\*,\*\*\*

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИДАМИ

(\*Чувашская государственная сельскохозяйственная академия,  
 \*\*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
 \*\*\*Институт химии растворов РАН)  
 e-mail: makarov@isuct.ru

*Проведено сравнительное кинетическое исследование взаимодействия уксусной кислоты с пероксидами водорода и мочевины, перкарбонатом и перборатом натрия. Показано, что борная кислота увеличивает скорость окисления уксусной кислоты неорганическими пероксидами и образования надуксусной кислоты.*

**Ключевые слова:** уксусная кислота, борная кислота, пероксид водорода, пероксид мочевины, перборат натрия, перкарбонат натрия

В последние годы существенно возрос интерес к так называемым “зеленым” окислителям, среди которых особое место занимают пероксиды [1,2]. В связи с этим, определение факторов, обеспечивающих высокую реакционную способность и стабильность пероксидных соединений, является актуальной задачей [1-4]. Наибольшее практическое значение среди неорганических пероксидов имеют пероксид водорода, перборат и перкарбонат натрия, а также пероксид мочевины [5]. Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию свойств неорганических пероксидов, влияние их строения на кинетику окисления уксусной кислоты, продуктом которого является эффективный дезинфектант и отбеливатель – надуксусная кислота (НУК) – практически не изучено.

В настоящей работе проведено сравнительное кинетическое исследование взаимодействия уксусной кислоты с пероксидом водорода, перборатом натрия (ПБН) – производным пероксидборной кислоты, и пероксосолями – перкарбонатом натрия (ПКН) и пероксидом мочевины (ПМ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались пероксид водорода (40 % водный раствор, “х.ч.”), тетраборат натрия, “х.ч.”, карбонат натрия, “х.ч.”, карбамид, “х.ч.”, ледяная уксусная кислота, “х.ч.”. Перборат и перкарбонат натрия синтезировали по известным методикам [6,7]. Пероксид мочевины синтезировали по методу [8] без введения стабилизаторов. Определение пероксида водорода в пероксидах проводили перманганатометрическим методом [7,9].

Содержание пероксида водорода в перборате натрия составляло 22 %, что соответствовало таковому в соединении состава  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (22,2 %). На основании данных по определению пероксида водорода (29.8 %) в синтезированном и высушенном в течение 12 часов при 40°C перкарбонате натрия установлено, что содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}_2$  (32.48 % пероксида водорода) составляло 92 %. Увеличение времени сушки не приводило к повышению содержания перкарбоната. Содержание пероксида водорода в пероксиде мочевины составляло 35.2%, что соответствовало 97.2%-ному содержанию соединения состава  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  (36.2 %).

Определение пероксида водорода и надуксусной кислоты при их совместном присутствии проводили титрованием пероксида водорода в разбавленном растворе серной кислоты сульфатом церия (IV) при 0–10°C и последующим иодометрическим титрованием пероксидакислоты [10].

Кинетические исследования выполняли в условиях реакции псевдопервого порядка ([уксусная кислота] >> [пероксид]). Кинетические кривые анализировались с помощью пакета программ OriginPro 7.0.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что скорость окисления азокрасителя кислотного оранжевого пероксидами в уксуснокислом растворе существенно зависит от времени предварительной выдержки пероксидов в растворе ледяной уксусной кислоты: чем дольше выдерживается пероксид в уксусной кислоте, тем быстрее протекает окисление красителя этим раствором [11].

Аналогичное явление описано в литературе при окислении анилина перборатом натрия в

уксусной кислоте [12]. Авторы связывают это явление с накоплением в системе реакционноспособной надуксусной кислоты. Для других пероксидов данный эффект обнаружен не был [12, 13].

Кинетические кривые взаимодействия пероксидов с ледяной уксусной кислотой представлены на рис. 1 а, б. При всех температурах максимальная скорость образования надуксусной кислоты наблюдается в реакции с перборатом натрия; наиболее медленно реакция идет с пероксидом водорода.

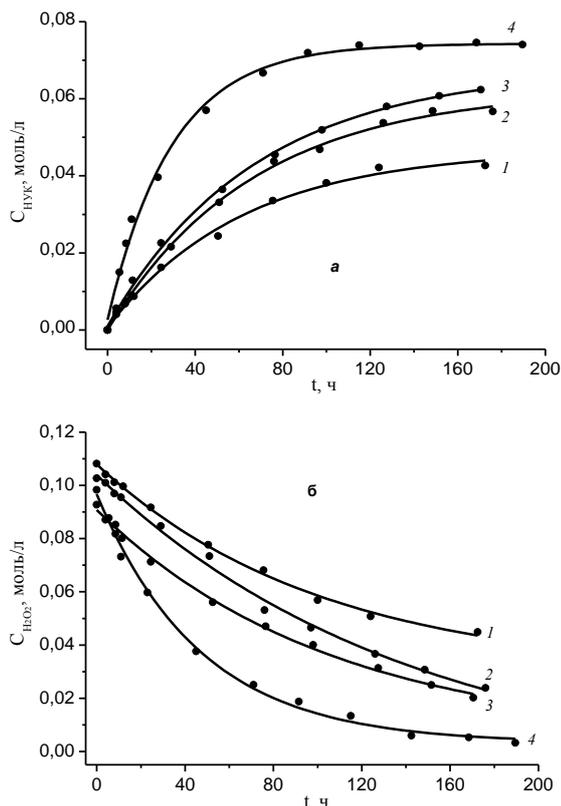


Рис. 1. Изменение концентраций надуксусной кислоты (а) и пероксида (б) в ходе его реакции с ледяной уксусной кислотой; 295 К;  $C_{\text{НУК}}$  – концентрация надуксусной кислоты,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  – концентрация пероксида водорода, то же для рис. 2;  $t$  – время; 1 – пероксид водорода, 2 – ПМ, 3 – ПКН, 4 – ПБН

Fig. 1. Change in a concentrations of peracetic acid (a) and peroxide (б) in the course of its reaction with glacial acetic acid; 295 K.  $C_{\text{НУК}}$  – concentration of peracetic acid,  $C(\text{H}_2\text{O}_2)$  – concentration of hydrogen peroxide, the same as for Fig. 2,  $t$  – time, 1 – hydrogen peroxide, 2 – urea peroxide, 3 – percarbonate, 4 – perborate

Установлено, что на начальных стадиях процесса убывает концентрации исходного пероксида практически равна приращению концентрации надуксусной кислоты. Следовательно, можно полагать, что разложение пероксидов можно не учитывать.

Определено, что зависимость логарифма концентрации пероксидов от времени линейна, то есть порядок реакции по пероксиду равен единице.

Величины энергии активации для перкарбоната натрия, пероксида мочевины и пероксида водорода близки, однако для пербората натрия она несколько выше, чем для других пероксидов (табл.). Известно, что при гидролизе пербората натрия в ледяной уксусной кислоте выделяется борная кислота [6, 12], поэтому было исследовано ее влияние на характер процесса окисления.

Таблица

Значения энергии активации реакции окисления уксусной кислоты различными пероксидами  
Table. Activation energy for reactions between acetic acid and peroxides

Название пероксида	E, кДж/моль	
	в отсутствие борной кислоты	в присутствии борной кислоты
Перборат натрия	86.1±5	-
Перкарбонат натрия	68.6±2	84.2±5
Пероксид мочевины	71.7±5	-
Пероксид водорода	74.5±4	102±9

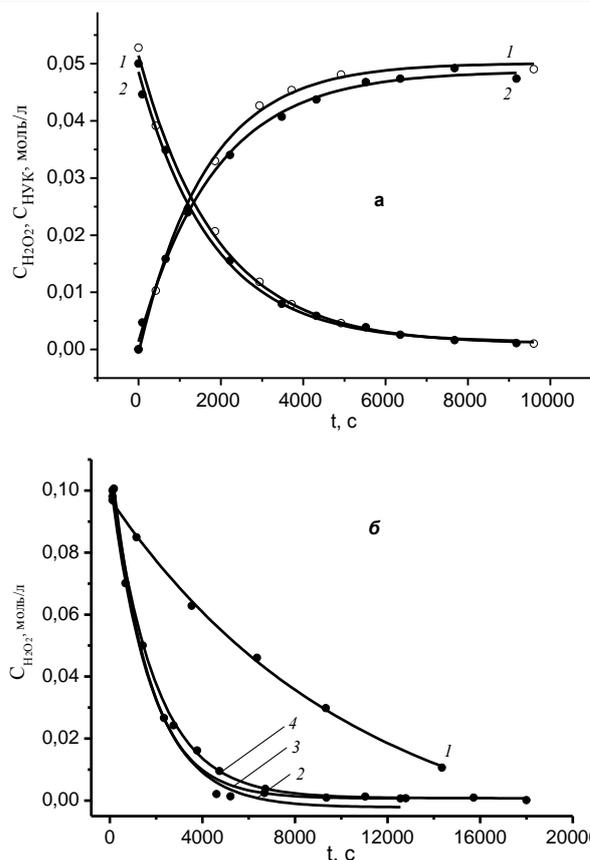


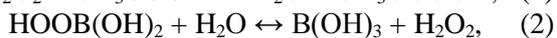
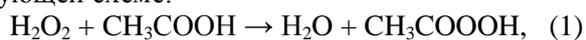
Рис. 2. Влияние добавок борной кислоты на скорость реакции пероксидов с уксусной кислотой.  $t$  – время; а –  $\text{CH}_3\text{BO}_3=0.05$  моль/л, 323 К;  $C_{\text{ПБН}}=0.05$  моль/л (1),  $C_{\text{ПКН}}=0.05$  моль/л (2); б –  $\text{CH}_3\text{BO}_3=0.1$  моль/л, 323 К;  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=0.1$  моль/л (1),  $C_{\text{ПМ}}=0.1$  моль/л (2),  $C_{\text{ПКН}}=0.1$  моль/л (3),  $C_{\text{ПКБ}}=0.1$  моль/л (4)  
Fig. 2. Influence of additives of boric acid on the reaction rate between peroxides and acetic acid.  $t$  – Time, а –  $\text{CH}_3\text{BO}_3=0.05$  mol/l, 323 K;  $C_{\text{ПБН}}=0.05$  mol/l (1),  $C_{\text{ПКН}}=0.05$  mol/l (2), б –  $\text{CH}_3\text{BO}_3=0.1$  mol/l, 323 K;  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=0.1$  mol/l (1),  $C_{\text{ПМ}}=0.1$  mol/l (2),  $C_{\text{ПКН}}=0.1$  mol/l (3),  $C_{\text{ПКБ}}=0.1$  mol/l (4)

Добавка борной кислоты к смеси перборат натрия – уксусная кислота не дала видимых эффектов, однако при добавлении борной кислоты к пероксиду водорода, пероксиду мочевины и перкарбонату натрия процесс существенно ускорился.

При концентрации борной кислоты в мольном отношении 1:1 к пероксиду, различия в скоростях убыли концентрации пероксидов (кроме  $H_2O_2$ ) практически исчезают (рис. 2), однако взаимодействие  $CH_3COOH$  с собственно  $H_2O_2$  протекает существенно медленнее. По-видимому, основной причиной этого является присутствие воды в исходном растворе пероксида водорода.

Установлено, что скорость реакции перкарбоната с ледяной уксусной кислотой при  $[H_3BO_3] > 0.1$  моль/л практически не зависит от концентрации борной кислоты. При гидролизе пербората натрия в раствор выделяется стехиометрическое количество борной кислоты, и добавки борной кислоты не влияют на скорость образования надуксусной кислоты.

Изложенные факты дают основание полагать, что реакция пероксидов с уксусной кислотой в присутствии борной кислоты протекает согласно следующей схеме:



Образование надкислот является примером реакций карбоновых кислот с нуклеофилами [14]. Нуклеофильность надборной кислоты выше, чем пероксида водорода [15], что объясняет более высокую скорость реакции (3) по сравнению с (1). В отсутствие добавок борной кислоты взаимодействие пероксидов, за исключением пербората, с уксусной кислотой определяется реакцией (1). В присутствии значительных количеств борной кислоты взаимодействие пероксидов с  $CH_3COOH$  определяется реакцией (3).

Энергия активации реакции ледяной уксусной кислоты с перкарбонатом натрия (табл.) в присутствии борной кислоты сопоставима с величиной для пербората натрия в отсутствие борной кислоты.

Для пероксида водорода это значение выше, чем для других пероксидов, как в отсутствие, так и в присутствии борной кислоты. Вероятно, это связано, как отмечалось выше, с влиянием воды, привносимой с раствором пероксида водорода.

Из рис. 3 видно, что зависимость скорости реакции от содержания воды имеет сложный характер. С увеличением содержания уксусной кислоты до 75% (мольная доля воды  $n = 0.514$ ) наблюдается постепенное увеличение значения кон-

станты скорости, а в безводных растворах скорость реакции увеличивается на порядок.

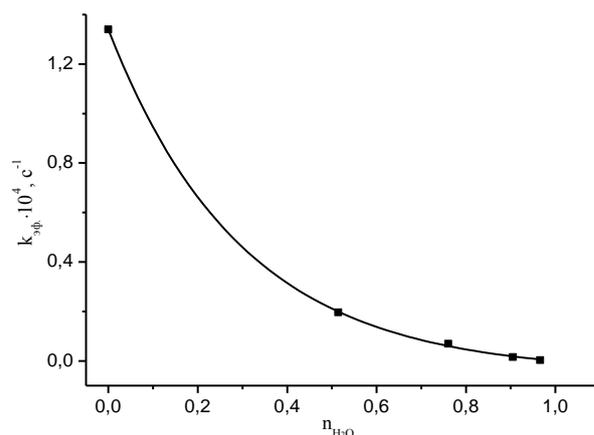


Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости уменьшения концентрации ПБН в растворе уксусной кислоты от мольной доли воды; 323 К,  $C_{ПБН}=0.05$  моль/л,  $k_{эф}$  – эффективная константа скорости реакции,  $n_{H_2O}$  – мольная доля воды

Fig. 3. Dependence of effective rate constant of decreasing in perborate concentration in acetic acid solution on mole fraction of water 323 K,  $C_{ПБН}=0.05$  mol/l,  $k_{эф}$  – effective rate constant,  $n_{H_2O}$  – mole fraction of water

Полученные нами растворы надуксусной кислоты были достаточно устойчивыми при комнатной температуре. Убыль концентрации НУК в течение 10 дней составляла менее 10%. Наиболее стабильны при хранении при комнатной температуре растворы надуксусной кислоты, полученные из перкарбоната натрия.

Таким образом, установлено, что все применяемые пероксиды способны образовывать в реакции с уксусной кислотой надуксусную кислоту. Наибольшая скорость образования надуксусной кислоты и ее максимальный выход отмечены с перборатом натрия. Это связано с выделением в кислых растворах стехиометрического количества борной кислоты и образованием надборной кислоты, ускоряющей процесс окисления. Добавки борной кислоты к пероксиду водорода, ПБН и ПМ ускоряют реакцию, но при  $[H_3BO_3] > [пероксид]$  не влияют на скорость образования надуксусной кислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Артемьев А.В., Бобров Д.А., Медведев А.Г.** // Вода: химия и экология. 2012. № 3. С. 65-68;  
**Artemov A.V., Bobrov D.A., Medvedev A.G.** // Voda: Khimiya i Ekologiya. 2012. N 3. P. 65-68 (in Russian).
2. **Артемьев А.В., Трипольская Т.А., Шабалова И.В.** // Вода: химия и экология. 2008. № 3. С. 36-42;  
**Artemov A.V., Tripolskaya T.A., Shabalova I.V.** // Voda: Khimiya i Ekologiya.. 2008. N 3. P. 36-42 (in Russian).
3. **Пен Р.З., Бышев А.В., Шапиро И.Л.** // Фундаментальные исследования. 2008. № 8. С. 58-60;

- Pen R.Z., Byvshev A.V., Shapiro I.L. // Fundam. issled. 2008. N 8. P. 58-60 (in Russian).
4. Rothbart S., Ember E., van Eldik R. // New J. Chem. 2012. V. 36. P. 732-748.
  5. Gomez M.V., Caballero R., Vazquez E. // Green Chem. 2007. V. 9. P. 331-336.
  6. Вольнов И.И. Пероксобораты. М.: Наука. 1984. 96 с; Volnov I.I. Peroxoborates. M.: Nauka. 1984. 96 p. (in Russian).
  7. Титова К.В. // Журн. неорг. химии. 1983. Т. 28. № 8. С. 1922-1927; Titova K.V. // Zhurn. Neorg. Khimii 1983. V. 28. N 8. P. 1922-1927 (in Russian).
  8. Емельянов Б.В., Шишкин А.Ф. А.С. 320485 СССР // Б.И. 1971. № 37. С. 68; Emelyanov B.V., Shishkin A.F. USSR invention certificate. // B.I. 1971. № 37. P. 68 (in Russian).
  9. Вольнов И.И., Антоновский В.Л. Пероксидные производные и аддукты карбонатов. М.: Наука. 1985. 180 с; Volnov I.I., Antonovskiy V.L. Peroxide derivatives and adducts of carbonates. M.: Nauka. 1985. 180 p. (in Russian).
  10. Кольтгоф И.М. Объемный анализ. Т. 3. Методы окисления-восстановления. М.: Изд-во. хим. лит. 1961. 840 с.; Koltgof I.M. Volumetric analysis. V. 3. Redox methods. M.: Izd. khim. lit. 1961. 840 p. (in Russian).
  11. Володарский М.В., Макаров С.В., Козлов Н.А., Лу Жень Ли // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 10. С. 82-85; Volodarskiy M.V., Makarov S.V., Kozlov N.A., Lu Zhen Li // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 10. P. 82-85 (in Russian).
  12. Karunakaran C., Kamalam R. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2002. P. 2011-2018.
  13. Karunakaran C., Kamalam R. // J. React. Kinet. Catal. Lett. 2002. V. 76. N. 1. P. 37-42.
  14. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. М.: Химия. 1979. 832 с.; Gaupman Z., Grefe Yu. Remane Kh. Organic Chemistry. M.: Khimiya. 1979. 832 p. (in Russian).
  15. Davies D.M., Deary M.E., Quill K., Smith R.A. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 3552-3558.

УДК 54-148 + 544.77.051+547-304.2

Г.И. Мальцев, В.В. Романова, В.В. Свиридов, Н.Е. Кручинина

## ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ АМИНОВ

(ОАО “Уралэлектромедь”)

e-mail: mgi@elem.ru

*Исследован процесс мицеллообразования солей ( $F^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $AsO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) поверхностно-активных (ПАВ) четвертичных аммониевых и пиридиниевых оснований, третичных, вторичных и первичных алкиламинов с длиной углеводородного радикала ( $C_8-C_{18}$ ) в водной и органической (циклогексан; бензол; фуран; 1,1-дихлорэтан; 1,2-дихлорэтан; бензонитрил; фурфурол) фазах при температурах 298–328 К. Рассчитаны гидрофильно-олеофильные соотношения (ГОС), коэффициенты гидрофильности, изменения термодинамических функций для мицеллообразования в органических и водной фазах. Установлено, что мицеллообразование исследованных алкиламинов является самопроизвольным ( $\Delta G_{m(o/w)}^0 < 0$ ) и экзотермическим ( $\Delta H_{(o/w)}^0 < 0$ ) процессом, который сопровождается возрастанием как абсолютной величины энтропии ( $S_{(w)}^0$ ), так и положительных значений изменения энтропии ( $\Delta S_{(w)}^0 > 0$ ), что обусловлено взаимодействием ионогенных групп ПАВ с молекулами полярного растворителя. Напротив, в органической фазе энтропия ( $S_{(o)}^0$ ) убывает, что приводит к увеличению абсолютных значений отрицательной величины изменения энтропии ( $\Delta S_{(o)}^0 < 0$ ). На основании выявленных характеристик гидрофильно-гидрофобных свойств алкиламинов, предложена классификация их целевого использования в качестве поверхностно-активных реагентов.*

**Ключевые слова:** мицеллообразование, гидрофильный, гидрофобный, поверхностно-активный, амин, инкремент, энтропия, экзотермический

### ВВЕДЕНИЕ

Поверхностно-активные вещества нашли широкое применение в процессах водоподготовки и очистки промышленных сточных вод, гидрометаллургии редких и рассеянных элементов, вторичной химической переработки техногенных

продуктов и др. [1–6]. В частности, длинноцепочечные алкиламины различной степени замещения у атома азота оснований используют для экстракционного извлечения и очистки солей металлов и кислот [7–10]. Вместе с тем, многие закономерности экстракции аминами не нашли объясне-

ния, исходя из известных ранее представлений в области теории экстракции, что вызвало необходимость более подробного исследования физико-химических процессов, протекающих с участием поверхностно-активных аминов.

Целью проведенных исследований являлось выявление количественных показателей на основе современных представлений и экспериментально установленных количественных физико-химических характеристик процесса мицеллообразования, характеризующих гидрофильно-гидрофобные свойства различных типов алкиламинов, в зависимости от длины углеводородного радикала и полярной группы ПАВ, природы органической фазы и анионов солей (кислот), для осознанного целевого использования поверхностно-активных аминов в различных процессах, протекающих на границе раздела фаз.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Возможность практического использования аминов и их солей обусловлена дифильным строением молекул, содержащих полярные (гидрофильные) группы и неполярные (гидрофобные, олеофильные) радикалы. Количественную оценку гидрофильно-олеофильных свойств соединений аминов выражают через основное свойство ПАВ – мицеллообразование, характеризующееся критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Для расчета термодинамических функций мицеллообразования необходимо выявить объемные свойства ПАВ через апробированные представления сольватационного взаимодействия [11, 12].

Суммарные изменения термодинамических свойств в процессах сольватации ПАВ в водном и неводном растворителях равны по абсолютной величине суммарным изменениям термодинамических свойств ПАВ в процессах мицеллообразования в тех же растворителях и определяются из экспериментальных данных по ККМ ПАВ в органической и водной фазах, например, стандартная свободная энергия Гиббса мицеллообразования [13,14]:

$$\Delta G_m^0 = \mu_{(i)}^{0,m} - \mu_{(i)}^{0,a} = RT \ln(a_{(i)}^m / a_{(i)}^a) = -RT \ln C_K. \quad (1)$$

Отношение энергий (работ) мицеллообразования, характеризующих сольватационные взаимодействия ПАВ в стандартном углеводородном растворителе (бензоле) и в воде, равняется стандартному гидрофильно-олеофильному соотношению [15,16]:

$$ГОС^0 = \Delta G_{m(o)}^0 / \Delta G_{m(w)}^0 = W_{m(o)}^0 / W_{m(w)}^0. \quad (2)$$

Величина ГОС для членов гомологического ряда ПАВ в любой произвольной системе растворителей:

$$ГОС = ГОС^0 [1 \pm (W_{m(o)} / W_{m(w)})], \quad (3)$$

Константа равновесия (коэффициент распределения) ПАВ между граничащими фазами «водная–органическая» определяется выражением [17,18]:

$$K_p = C_o / C_w = g_w / g_o \approx C_{k(o)} / C_{k(w)}. \quad (4)$$

Изменение свободной энергии мицеллообразования ПАВ, содержащих в алкильной части молекулы 8–18 углеродных атомов, в органической и водной фазах подчиняется принципу аддитивности. Работа мицеллообразования ПАВ в водной и органической фазах определяется инкрементами полярной и метиленовой групп:

$$W_{m(w)} = -W_{p(w)} + W_{сн2(w)}, \quad (5)$$

$$W_{m(o)} = W_{p(o)} - W_{сн2(o)}. \quad (6)$$

Зависимость коэффициента распределения от инкрементов полярной и метиленовой групп соответствует уравнению:

$$RT \ln K_p = (W_{p(o)} - W_{p(w)}) - (W_{сн2(w)} - W_{сн2(o)}) n(CH_2). \quad (7)$$

Гомологические ряды ПАВ характеризуются коэффициентом гидрофильности, равным отношению сумм абсолютных величин инкрементов свободных энергий мицеллообразования полярной и метиленовой групп:

$$\rho = (W_{p(o)} + |W_{p(w)}|) / (W_{сн2(w)} + |W_{сн2(o)}|) = \Sigma W_p / \Sigma W_{сн2}. \quad (8)$$

По абсолютной величине коэффициент гидрофильности равен числу метиленовых групп, соответствующих равенству работ мицеллообразования в органической и водной фазах (ГОС=1;  $K_p=1$ ).

Характеристикой влияния рН водной фазы на гидрофильно-олеофильный баланс ПАВ является зависимость коэффициента гидрофильности от константы ионизации  $pK_i$  соответствующего амина:

$$\alpha = 1 / [1 + \exp(pH - pK_i)]. \quad (9)$$

Изменение величин стандартных термодинамических параметров процесса мицеллообразования в водной и органической фазах вычисляли с помощью соотношений:

$$\Delta G_{m(o/w)}^0 = -RT \ln C_{k(o/w)} = \Delta H_{(o/w)}^0 - T \Delta S_{(o/w)}^0, \quad (10)$$

$$\ln C_{k(o/w)} = -(\Delta S_{(o/w)}^0 / R) + (\Delta H_{(o/w)}^0 / R)(1/T), \quad (11)$$

и вспомогательных графиков, построенных в координатах “ $\ln C_{k(o/w)} - (1/T)$ ”.

Правомочность применения уравнений (10) и (11) обусловлена тем, что в исследованных интервалах температуры и концентрации алкиламинов величина  $\Delta H^0$  не зависит от температуры.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами проведенных исследований служили хлориды четвертичных аммониевых (ЧАО) и пиридиниевых (ЧПО) оснований, третичных, вторичных и первичных алкиламинов с длиной углеводородного радикала ( $C_8-C_{18}$ ) в водных растворах и органических (циклогексан; бензол;

фуран; 1,1- и 1,2- дихлорэтан; бензонитрил; фурфурол, анизол) растворителях, содержащих анионы ( $F^-$ ;  $BrO_3^-$ ;  $HSO_4^-$ ;  $AsO_2^-$ ;  $Br^-$ ;  $I^-$ ) солей и кислот при температурах 298–328 К.

Мицеллообразование в растворах ПАВ с концентрацией ( $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-1}$ ) моль/дм<sup>3</sup> изучали измерением поверхностного натяжения (метод отрыва кольца), турбидиметрическим и кондуктометрическими методами [19–21].

Изучаемые алкиламины распускали в соответствующих растворителях в исследуемом диапазоне концентраций. Последующие растворы готовили разбавлением предыдущих в 2–10 раз до получения необходимой концентрации. Постоянную температуру растворов поддерживали с помощью термостата и контролировали термометром.

Измерения поверхностного натяжения растворов проводили на установке фирмы “Маркада” с цифровым табло, показания которого фиксируются в момент отрыва кольца. Перед началом измерений проводили градуировку прибора по поверхностному натяжению гексана, изопропилового спирта, бензола, этиленгликоля и бидистиллированной воды. На полученной изотерме в координатах “ $\gamma - \ln C$ ” пересечением двух прямых, проведенных по методу наименьших квадратов, определяли значение ККМ.

Кондуктометрические измерения производили в стеклянной термостатируемой ячейке после установления температурного и концентрационного равновесий с помощью моста переменного тока “ВЗ–60” на частоте 2500 Гц, что позволило не учитывать поляризационный эффект. При калибровке ячейки использовали стандартный 0,01 Н раствор КСl. Погрешность измерения электропроводности раствора ПАВ не превышала 2%. Определяемые значения ККМ соответствуют точке пересечения двух прямых, проведенных по методу наименьших квадратов, на графике в координатах “ $\lambda - C^{0,5}$ ”.

Турбидиметрические исследования осуществляли на фотоэлектроколориметре “ФПС–3” путем измерения интенсивности рассеянного растворами неполяризованного света с длиной волны 436 нм, падающего на кювету диаметром 30 мм под углом 45°. Искомые значения ККМ определяли в точке пересечения двух прямых, проведенных по методу наименьших квадратов, на графике в координатах “ $I - C$ ”.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально и расчетным путем выявлены зависимости “ $C_{к(о/в)} - (CH_2)_{10-28}$ ” величины ККМ гомологических рядов исследованных алкиламинов (рис. 1), значения инкрементов свобод-

ной энергии процесса мицеллообразования, константы распределения и ГОС<sup>о</sup> при температурах 298–328 К (табл. 1).

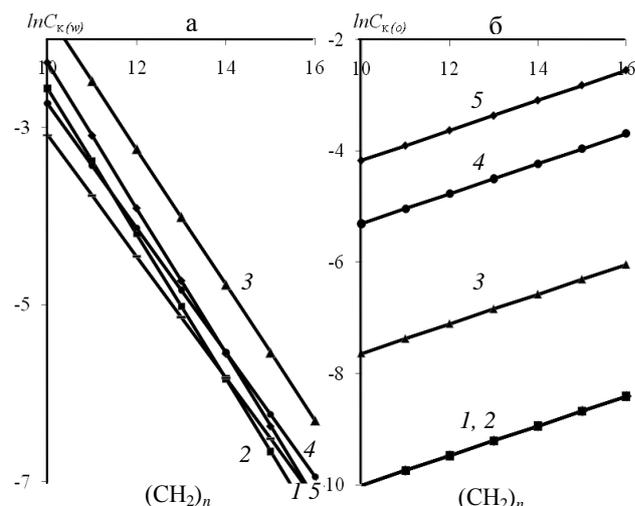


Рис. 1. Зависимость критической концентрации мицеллообразования в воде (а) и бензоле (б) хлоридов: четвертичных аммониевых (1) и пиридиниевых (2) оснований; третичных (3), вторичных (4) и первичных (5) аминов при температуре 298 К  
Fig. 1. Dependence of the critical concentration of micelle formation in water (a) and benzene (б) of chlorides: the quaternary ammonium (1) and pyridinium (2) bases; tertiary (3), secondary (4) and primary (5) amines at a temperature of 298 K

Таблица 1

Зависимость коэффициента распределения  $K_p$  и ГОС от температуры и числа метиленовых групп алкиламинов:  $C_8H_{17}(CH_3)_3NCl$  (1);  $C_{10}H_{21}(CH_3)_3NCl$  (2);  $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NCl$  (3);  $C_{15}H_{31}(CH_3)_3NCl$  (4);  $C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$  (5);  $(C_3H_7)_3NHCl$  (6);  $(C_5H_{11})_2NHCl$  (7);  $C_8H_{17}NH_2 \cdot HCl$  (8)

Table 1. Dependence of distribution coefficient ( $K_p$ ) and GOS on a temperature and number of methylene units of alkyl amines:  $C_8H_{17}(CH_3)_3NCl$  (1);  $C_{10}H_{21}(CH_3)_3NCl$  (2);  $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NCl$  (3);  $C_{15}H_{31}(CH_3)_3NCl$  (4);  $C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$  (5);  $(C_3H_7)_3NHCl$  (6);  $(C_5H_{11})_2NHCl$  (7);  $C_8H_{17}NH_2 \cdot HCl$  (8)

Амин	Т, К	$W_{p(o)}/W_{p(w)}$		$K_p$	ГОС
		$-W_{(CH_2)(o)}/W_{(CH_2)(w)}$	кДж/моль		
1	298	31,42 / 14,67	0,66 / 2,03	$4,98 \cdot 10^{-5}$	16,6
2	298	31,42 / 14,67	0,66 / 2,03	$4,37 \cdot 10^{-4}$	4,4
3	298	31,42 / 14,67	0,66 / 2,03	$3,84 \cdot 10^{-3}$	2,42
4	298	31,42 / 14,67	0,66 / 2,03	0,1	1,36
1	313	31,50 / 14,75	0,99 / 2,01	$1,26 \cdot 10^{-4}$	17,7
2	313	31,50 / 14,75	0,99 / 2,01	$1,42 \cdot 10^{-3}$	4,04
3	313	31,50 / 14,75	0,99 / 2,01	$1,6 \cdot 10^{-2}$	2,09
4	313	31,50 / 14,75	0,99 / 2,01	0,6	1,08
1	328	31,55 / 14,85	1,31 / 2,0	$3,23 \cdot 10^{-4}$	18,3
2	328	31,55 / 14,85	1,31 / 2,0	$4,67 \cdot 10^{-3}$	3,58
3	328	31,55 / 14,85	1,31 / 2,0	$6,75 \cdot 10^{-2}$	1,73
4	328	31,55 / 14,85	1,31 / 2,0	3,71	0,79
5	298	31,42 / 13,95	0,66 / 2,03	$1,73 \cdot 10^{-3}$	2,88
6	298	25,53 / 14,76	0,66 / 1,90	$9,5 \cdot 10^{-4}$	8,37
7	298	19,85 / 10,63	0,67 / 1,74	$7,59 \cdot 10^{-2}$	1,94
8	298	17,04 / 9,35	0,67 / 1,70	$5,0 \cdot 10^{-2}$	2,75

С увеличением числа метиленовых групп  $n(\text{CH}_2)$  в углеводородном радикале ПАВ, независимо от природы полярной группы, выигрыш свободной энергии  $W_{M(w)}$  увеличивается (5). Отрицательная величина инкремента полярной группы  $-W_{p(w)}$  показывает, что взаимодействие функциональных групп ПАВ с молекулами воды препятствует образованию мицеллярных агрегатов. Положительные значения инкремента метиленовых групп  $W_{\text{CH}_2(w)}$  указывают на определяющую роль гидрофобных взаимодействий олеофильных фрагментов ПАВ друг с другом и растворителем при мицеллообразовании в водной фазе.

Положительные значения инкремента  $W_{p(o)}$  указывают на преобладающую роль электростатических (кулоновских) взаимодействий функциональных групп ПАВ в аполярной органической фазе (6). Отрицательные величины инкремента метиленовых групп ( $-W_{\text{CH}_2(o)}$ ) исследованных аминов, характеризующие энергию межмолекулярных дисперсионных взаимодействий органических радикалов ПАВ с молекулами растворителя, свидетельствуют о том, что их взаимодействие с олеофильным растворителем препятствует образованию мицеллярных агрегатов в органической фазе.

Изменение длины углеводородного радикала ПАВ значительно сильнее влияет на ККМ в водной фазе, по сравнению с бензолом. Инкремент полярной группы в органической фазе по абсолютной величине превышает аналогичный показатель в воде. Увеличение числа метиленовых групп  $(\text{CH}_2)_n$  в алкильной части молекул ПАВ ведет к понижению ГОС<sup>о</sup> (табл. 1).

Согласно принципу аддитивности, величина данного свойства вещества определяется суммой инкрементов, вносимых фрагментами молекул, что может быть использовано для определения влияния отдельных структурных частей ПАВ на энергетический баланс их гидрофильно-гидрофобных свойств.

Для выявления связи величин ГОС со строением молекул ПАВ и физико-химическими параметрами двухфазных жидких систем использовали зависимость  $K_p$  от инкрементов полярной и метиленовой групп (7), позволяющую рассчитать величины  $K_p$  для высших гомологов ПАВ (рис. 2).

Исследованные ПАВ обладают инкрементом  $W_{\text{CH}_2(w)}$ , равным 1,7–2,03 кДж/моль (табл. 1), что согласуется с данными [11, 22–25]. Инкремент метиленовой группы в органическом растворителе  $W_{\text{CH}_2(o)}$  при температуре 298 К равняется 0,66–0,74 кДж/моль и близок к вкладу  $\text{CH}_2$ -группы в растворимость органических соединений в олеофильных растворителях [26].

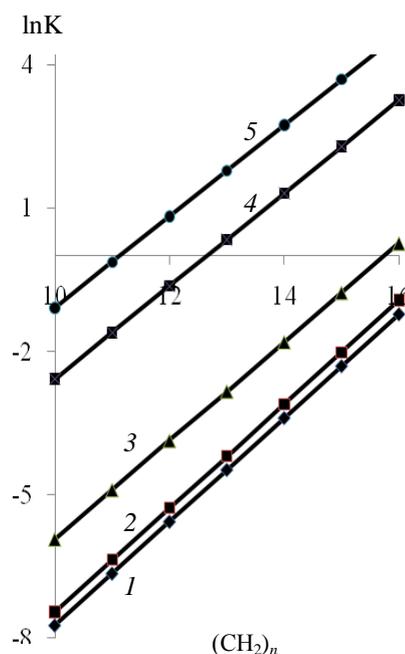


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения от числа метиленовых групп для хлоридов четвертичных аммониевых (1) и пиридиниевых (2) оснований; третичных (3), вторичных (4) и первичных (5) аминов  
Fig. 2. Dependence of distribution coefficient ( $K_p$ ) on number of methylene units for amines: the quaternary ammonium (1) and pyridinium (2) bases; tertiary (3), secondary (4) and primary (5) amines

Из уравнения (7) следует, что для соседних членов гомологического ряда любых ПАВ разность энергий распределения аминов между фазами одинакова, определяется тангенсом угла наклона линейных зависимостей в координатах “ $\ln K_p - n(\text{CH}_2)$ ”, близка по абсолютной величине (~2,7 кДж/моль) и физическому смыслу к инкременту поверхностной активности в правиле Дюкло – Траубе.

Коэффициент гидрофильности  $\rho$  (8) учитывает влияние природы полярной группы молекул ПАВ на ГОС гомологического ряда и не зависит от длины углеводородного радикала  $n(\text{CH}_2)$ . Факторы, способствующие увеличению ассоциации молекул ПАВ в органической фазе, и, наоборот, понижающие ее в водных растворах, будут способствовать повышению гидрофильности гомологического ряда ПАВ (табл. 2, рис. 3).

Увеличение полярности функциональных групп ПАВ от первичных аминов к ЧАО, вызывающее усиление электростатического взаимодействия в органической фазе и ослабление гидрофобного взаимодействия в водной среде, приводит к увеличению значений  $\rho$ , в соответствии с уравнением (рис. 3а):

$$\rho = b - tg\beta pK_{и}. \quad (12)$$

Таблица 2

Коэффициенты гидрофильности аминов различного химического строения

Table 2. The hydrophilic coefficients for amines with various chemical structure

ПАВ	$pK_{и} / \Delta S_{II}, \text{э.е.}$	$\rho$
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Cl$	2,2/1,5	16,4
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$	2,2/6,6	14,9
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3J$	2,2/13,1	13,0
$(C_nH_{2n+1})_3N \cdot HCl$	2,6/1,5	14,7
$(C_nH_{2n+1})_2NH \cdot HCl$	3,0/1,5	13,0
$(C_nH_{2n+1})NH_2 \cdot HCl$	3,4/1,5	11,3
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3F$	2,2/-16,8	21,8
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3BrO_3$	2,2/-1,2	17,2
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3HSO_4$	2,2/2,0	16,25
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3NO_3$	2,2/2,2	16,2
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3AsO_2$	2,2/4,5	15,5
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3ReO_4$	2,2/6,3	15,0
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3ClO_4$	2,2/7,3	14,7
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3H_2VO_4$	2,2/9,2	14,1
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3SCN$	2,2/10,0	13,9
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3JO_4$	2,2/10,5	13,8

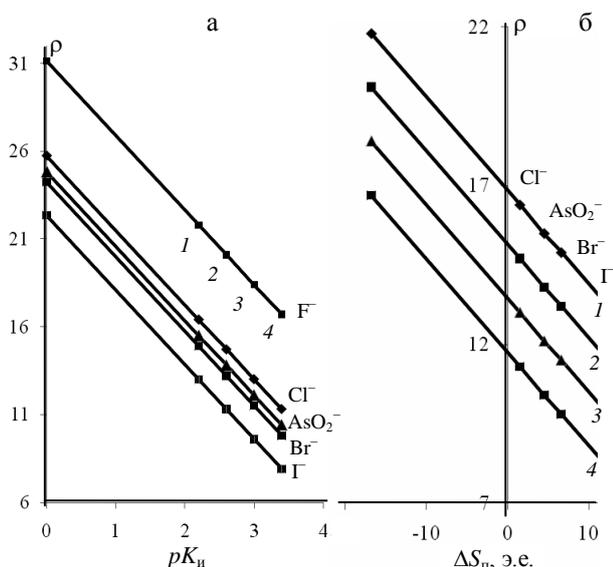


Рис. 3. Зависимость коэффициента  $\rho$  от константы ионизации аминов (а): четвертичные (1); третичные (2); вторичные (3); первичные (4), и энтропии сольватации противоионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $AsO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $\Gamma$  (б)

Fig. 3. Dependence of coefficient  $\rho$  on amines ionization constant (а): the quaternary (1); tertiary (2); secondary (3); primary (4) and on the entropy of solvation of counter-ions:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $AsO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $\Gamma$  (б)

Природа противоиона ПАВ, характеризующаяся энтропией сольватации  $\pm \Delta S_{II}$ , э.е. [27], также определяет величину коэффициента гидрофильности (рис. 3б):

$$\rho = c - tg\gamma \Delta S_{II}. \quad (13)$$

Из уравнения (13) следует, что с увеличением отрицательной гидратации противоиона ( $\Delta S_{II} > 0$ ) гидрофильность ионополярной группировки ПАВ снижается, вследствие усиления эф-

фекта разупорядочения молекул растворителя, входящих в ближайшее окружение противоиона.

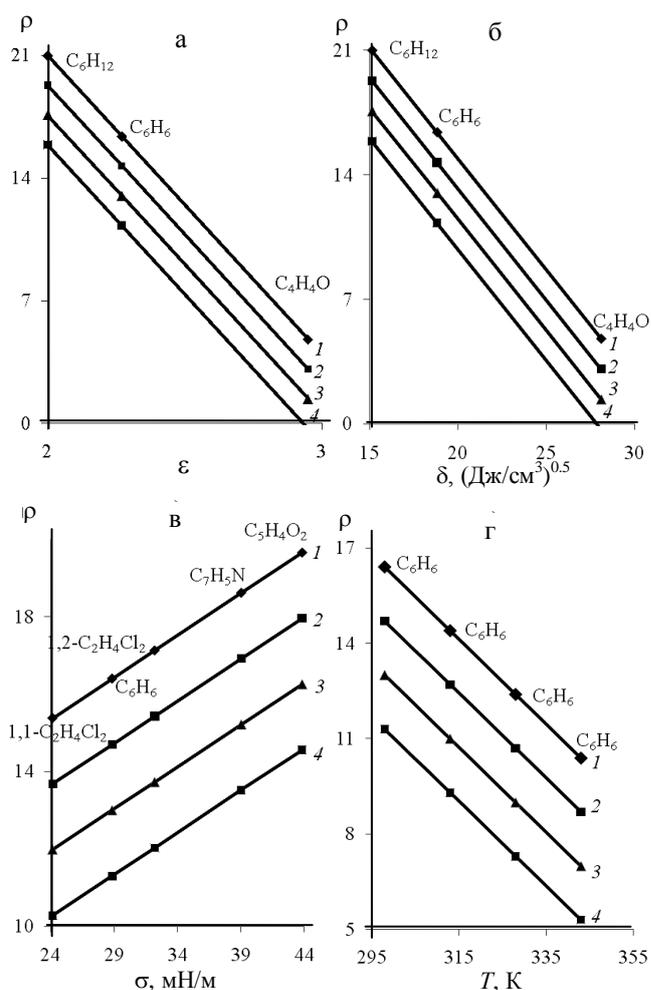


Рис. 4. Зависимость коэффициента гидрофильности четвертичных (1), третичных (2), вторичных (3) и первичных (4) аминов от диэлектрической проницаемости (а); параметра растворимости Гильдебранда (б); межфазного поверхностного натяжения (в); температуры (г) органических растворителей: циклогексан  $C_6H_{12}$ ; бензол  $C_6H_6$ ; фуран  $C_4H_4O$ ; дихлорэтан 1,1- $C_2H_4Cl_2$ ; дихлорэтан 1,2- $C_2H_4Cl_2$ ; бензонитрил  $C_7H_5N$ ; фурфурол  $C_5H_4O_2$

Fig. 4. Dependence of hydrophilic coefficient of: the quaternary (1); tertiary (2); secondary (3); primary (4) amines on dielectric capacitance (а), Hildebrand solubility parameter (б), interfacial tension (в), temperature (г) organic solvents: cyclo hexane  $C_6H_{12}$ ; benzene  $C_6H_6$ ; furfuran  $C_4H_4O$ ; dichloroethane 1,1- $C_2H_4Cl_2$ ; dichloroethane 1,2- $C_2H_4Cl_2$ ; benzonitrile  $C_7H_5N$ ; furfural  $C_5H_4O_2$

Поверхностные и объемные свойства растворителя характеризуются поверхностным натяжением на границе раздела фаз “водная – органическая” ( $\sigma$ ), диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ), параметром растворимости Гильдебранда ( $\delta$ ), который позволяет оценивать величину ГОС для любой системы растворителей, а также ее отклонение от идеальности при равновесном распределении молекул ПАВ [28]. Проведенные исследо-

вания показали, что коэффициент гидрофильности  $\rho$  уменьшается с возрастанием полярности, параметра растворимости Гильдебрандта, температуры системы и увеличивается с ростом поверхностного натяжения (рис. 4).

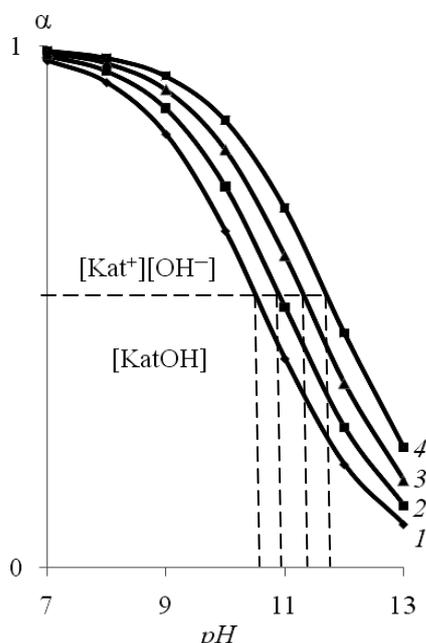


Рис. 5. Зависимость соотношения между ионизированными и молекулярными формами аминов: первичные (1); вторичные (2); третичные (3), четвертичные (4)

Fig. 5. Dependence of ratio between ionized and molecular forms of amines: primary (1); secondary (2); tertiary (3), quaternary (4)

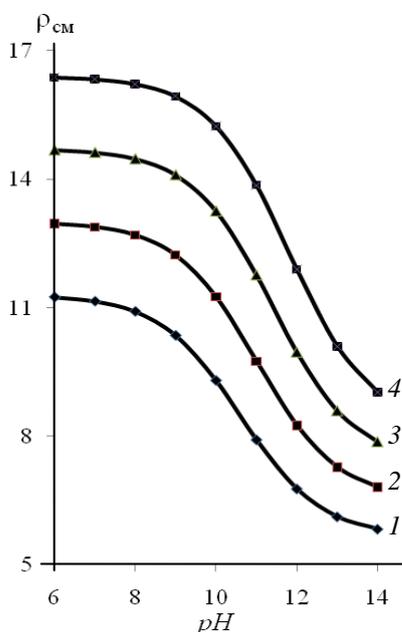


Рис. 6. Зависимость коэффициента гидрофильности смеси ионизированных и молекулярных форм хлоридов аминов: первичные (1); вторичные (2); третичные (3), четвертичные (4)

Fig. 6. Dependence of hydrophilic coefficient of mixture of ionized and molecular forms of amines chlorides: primary (1); secondary (2); tertiary (3), quaternary (4)

Поскольку коэффициент гидрофильности  $\rho$  соответствует числу метиленовых групп в алкильном радикале ПАВ, при котором  $K_p = \text{ГОС} = 1$ , с его помощью можно выбрать конкретный гомолог того или иного ряда ПАВ, для которого соблюдается условие идеальности при распределении в ионно-молекулярном виде между двумя произвольными граничащими фазами, в частности, “водная – органическая” (рис. 5).

Влияние концентрации ионов водорода в воде на гидрофильно-липофильный баланс ПАВ обусловлено их кислотно-основными свойствами и проявляется в изменении соотношения ионизированных и нейтральных молекул ПАВ в зависимости от pH среды (9) [29].

Коэффициент гидрофильности смеси ионизированных и молекулярных форм ПАВ рассчитывается по формуле:

$$\rho_{\text{см}} = \alpha \rho_{\text{и}} + (1 - \alpha) \rho_{\text{м}} \quad (14)$$

Изменению под воздействием pH среды подвержены коэффициенты гидрофильности смеси ионогенных ПАВ, соответствующих как слабым, так и сильным основаниям (рис. 6).

Когда амины находятся в ионизированном состоянии (pH < 8), избыток кислоты действует подобно индифферентному электролиту. При оп-

Таблица 3

**Термодинамические характеристики мицеллообразования бензол/вода хлоридов аминов:**  
 $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$  (1);  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$  (2);  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$  (3);  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$  (4);  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$  (5);  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NCl}$  (6);  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NCl}$  (7);  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2\text{Cl}$  (8)

**Table 3. Thermodynamic characteristics of micelle formation of benzene/water of amines chloride:**  
 $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$  (1);  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$  (2);  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$  (3);  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$  (4);  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$  (5);  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NCl}$  (6);  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NCl}$  (7);  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2\text{Cl}$  (8)

Амин	T, K	$\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$
		кДж/моль		
1	298	-55,26 / -4,64	24,09 / 2,64	-31,17 / -2,00
1	313	-55,26 / -4,64	25,30 / 2,78	-29,96 / -1,86
1	328	-55,26 / -4,64	26,51 / 2,91	-28,75 / -1,73
2	298	-69,44 / -5,24	38,30 / -0,87	-31,14 / -6,11
2	313	-69,44 / -5,24	40,22 / -0,91	-29,22 / -6,15
2	328	-69,44 / -5,24	42,15 / -0,95	-27,29 / -6,19
3	298	-83,62 / -5,94	52,52 / -4,30	-31,10 / -10,24
3	313	-83,62 / -5,94	55,16 / -4,52	-28,46 / -10,46
3	328	-83,62 / -5,94	57,81 / -4,73	-25,81 / -10,67
4	298	-104,88 / -6,95	73,77 / -9,45	-31,11 / -16,40
4	313	-104,88 / -6,95	77,48 / -9,92	-27,40 / -16,87
4	328	-104,88 / -6,95	81,20 / -10,40	-23,68 / -17,35
5	298	-76,56 / -5,27	45,42 / -3,59	-31,14 / -8,86
6	298	-63,17 / -8,45	37,81 / 5,21	-25,36 / -3,24
7	298	-70,58 / -5,10	50,98 / -2,13	-19,60 / -7,73
8	298	-56,33 / -4,05	39,51 / -0,57	-16,82 / -4,62

ределенных концентрациях кислоты слабоионизированные амины могут переходить в тонкоэмульгированные основания.

С увеличением температуры в интервале 298–328 К значения ГОС аминов уменьшаются, в основном, в связи с возрастанием ККМ хлоридов первичных, вторичных, третичных и четвертичных алкиламинов ( $C_{к(o)}$ ) и инкремента метиленовой группы  $W_{сн2(o)}$  в органической фазе (табл. 1).

На основании выявленных температурных зависимостей величин ККМ получены термодинамические характеристики взаимодействия ПАВ с различными по природе и полярности растворителями с использованием уравнений (10) и (11) (табл. 3) и вспомогательных графиков в координатах “ $\ln C_{к(o/w)} - (1/T)$ ” (рис. 7).

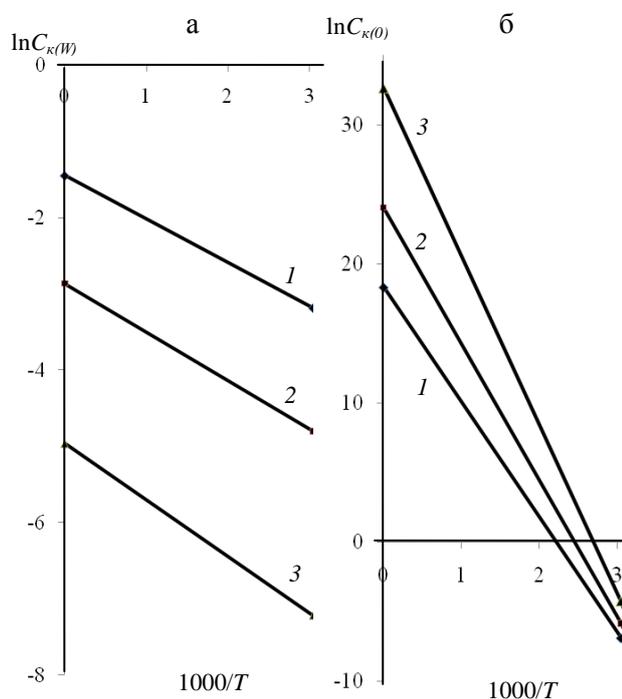


Рис. 7. Зависимость ККМ в воде (а) и бензоле (б) хлоридов четвертичных пиридиновых оснований с углеводородным радикалом  $C_{11}$  (1);  $C_{13}$  (2);  $C_{16}$  (3) от температуры раствора  
Fig. 7. Dependence of critical concentration of micelle formation in water (a) and benzene (b) of chloride of quaternary pyridine bases with hydrocarbon radical:  $C_{11}$  (1);  $C_{13}$  (2);  $C_{16}$  (3) on solution temperature

Мицеллообразование исследованных поверхностно-активных аминов в водной и аполлярной органической фазах является самопроизвольным ( $\Delta G_{м(o/w)}^o < 0$ ) и экзотермическим ( $\Delta H_{(o/w)}^o < 0$ ), сопровождается возрастанием как самой энтропии  $S_{(w)}^o$ , так и положительных значений изменения энтропии ( $\Delta S_{(w)}^o > 0$ ), что связано с взаимодействием ионогенных групп ПАВ с молекулами полярного растворителя. Напротив, в органической фазе энтропия убывает  $S_{(o)}^o$ , что приводит к уве-

личению абсолютных значений отрицательной величины изменения энтропии ( $\Delta S_{(o)}^o < 0$ ). Очевидно, что ассоциация ПАВ в воде приводит к уменьшению “наведенной” ориентации молекул растворителя при истинном растворении ПАВ, а ассоциация ПАВ в бензоле – к ее увеличению, вследствие незначительной сольватированности полярных групп в органических растворителях.

С повышением температуры ККМ ПАВ в органических растворителях возрастает значительно сильнее, чем в воде, что объясняется различной компактностью структуры растворителей: при переходе от полярных к менее полярным растворителям компактность их структуры возрастает [27]. В такой же последовательности с увеличением температуры растет эффект разупорядочения структуры растворителей, что приводит к более сильному увеличению растворимости ионогенных ПАВ в органических средах, а значит к уменьшению величин коэффициента гидрофильности  $\rho$  и ГОС.

Роль структурных эффектов при сольватации ПАВ подтверждается термодинамическими характеристиками мицеллообразования хлоридов алкиламинпиридина в растворителях различной полярности: по мере уменьшения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) органической среды от фурана ( $C_4H_4O$ ) к циклогексану ( $C_6H_{12}$ ) снижаются величины экзотермического теплового эффекта, энтропии – значения изменения энтропии ( $\Delta S_{(o)}^o < 0$ ) уменьшаются (табл. 4) и коэффициента распределения ( $K_p$ ) (табл. 5), при одновременно увеличивающихся значениях ГОС, абсолютные величины которых возрастают вместе с длиной углеводородного радикала молекулы ПАВ.

Зависимость величины коэффициента распределения ( $K_p$ ) между бензолом и водой от температуры и длины углеводородного радикала, на примере хлоридов четвертичных алкиламинпиридинов, представлена на рис. 8.

С использованием данных табл. 1, 5 и уравнения (7) и можно определить разность свободных энергий распределения между органической и водной фазами двух соседних членов гомологического ряда в зависимости от температуры системы по выражению (15):

$$\Delta W_{сн2(o/w),T} = (W_{сн2(w)} - W_{сн2(o)})_{T(2)} - (W_{сн2(w)} - W_{сн2(o)})_{T(1)} \quad (15)$$

Значения  $W_{сн2(o/w),T}$  в интервале температур 298–328 К возрастают, а приращения свободной энергии  $\Delta W_{сн2(o/w),T}$  для хлоридов алкиламинпиридинов и различных по природе органических растворителей составляют, кДж/моль: 0,79 анизол; 0,69 фуран; 0,62 бензол; 0,57 циклогексан,

уменьшаясь по мере увеличения аполярности органической фазы.

Таблица 4

Термодинамические характеристики мицеллообразования хлоридов аминов:  $C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$  (I);  $C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$  (2);  $C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$  (3), в органических растворителях: анизол  $C_7H_8O$  (I); фуран  $C_4H_4O$  (II); бензол  $C_6H_6$  (III); циклогексан  $C_6H_{12}$  (IV)

Table 4. Thermodynamic characteristics of micelle formation of amines chloride:  $C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$  (I);  $C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$  (2);  $C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$  (3), in organic solvents: methoxybenzene  $C_7H_8O$  (I); furfuran  $C_4H_4O$  (II); benzene  $C_6H_6$  (III); hexamethylene  $C_6H_{12}$  (IV)

Амин	Растворитель	$\epsilon$	$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$
			кДж/М	Дж/МК
1	I	4,33	97,29	221,6
1	II	2,95	84,94	180,2
1	III	2,27	76,56	152,0
1	IV	2,0	70,4	131,3
2	I	4,33	115,2	281,7
2	II	2,95	100,7	233,0
2	III	2,27	90,75	200,0
2	IV	2,0	83,52	175,3
3	I	4,33	142,1	372,0
3	II	2,95	124,3	312,3
3	III	2,27	111,95	271,0
3	IV	2,0	103,2	241,4

Таблица 5

Зависимость характеристик хлоридов аминов:  $C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$  (I);  $C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$  (2);  $C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$  (3), от природы органических растворителей: анизол  $C_7H_8O$  (I); фуран  $C_4H_4O$  (II); бензол  $C_6H_6$  (III); циклогексан  $C_6H_{12}$  (IV), и температуры

Table 5. Dependence of characteristics of amines chloride:  $C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$  (I);  $C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$  (2);  $C_{13}H_{27}NC_5H_5Cl$  (3) on a nature of organic solvents: methoxybenzene  $C_7H_8O$  (I); furfuran  $C_4H_4O$  (II); benzene  $C_6H_6$  (III); cyclohexane  $C_6H_{12}$  (IV) and temperature

Амин/растворитель	T, K	$K_p$	ГОС	$\rho$
1/I	298	$3,55 \cdot 10^{-3}$	2,67	15,9
1/I	313	$1,9 \cdot 10^{-2}$	2,22	14,0
1/I	328	$1,06 \cdot 10^{-1}$	1,7	12,5
1/II	298	$2,26 \cdot 10^{-3}$	2,8	16,5
1/III	298	$1,73 \cdot 10^{-3}$	2,88	16,9
1/IV	298	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,97	17,3
2/I	298	$3,5 \cdot 10^{-2}$	1,67	15,9
2/II	298	$2,1 \cdot 10^{-2}$	1,77	16,5
2/III	298	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,84	16,9
2/IV	298	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,9	17,3
3/I	298	1,11	0,99	15,9
3/II	298	$5,8 \cdot 10^{-1}$	1,07	16,5
3/III	298	$3,94 \cdot 10^{-1}$	1,13	16,9
3/IV	298	$2,6 \cdot 10^{-1}$	1,18	17,3

Значения коэффициента гидрофильности ( $\rho$ ) хлоридов алкиламин-пиридинов, в отличие от  $W_{CH_2(OH),T}$ , убывают: с 15,9 до 12,5 при увеличении

температуры с 298 до 328 K; с (14,3–17,3) до (12,5–15,9) при возрастании диэлектрической проницаемости аполярной фазы с 2,0 до 4,33 (табл. 5).

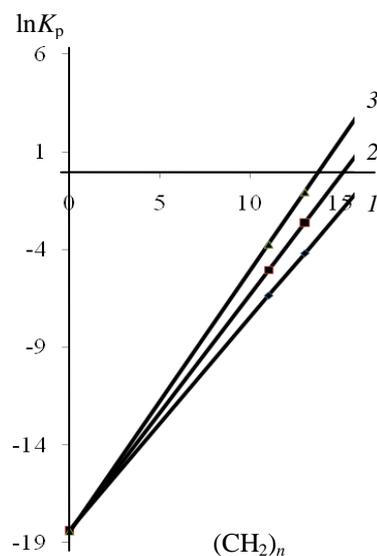


Рис. 8. Зависимость коэффициента распределения хлоридов четвертичных алкиламинпиридинов от длины углеводородного радикала и температуры, K: 298 (1); 313 (2); 328 (3), в системе “бензол–вода”

Fig. 8. Dependence of distribution coefficient of chlorides of quaternary pyridine amines on the length of hydrocarbon radical and on the temperature (298 (1); 313 (2); 328 (3)) in the system “benzene–water”

В технологических процессах поверхностно-активные вещества – собиратели используются, преимущественно, для выделения и концентрирования разных по природе и дисперсности веществ, вследствие чего направленный подбор реагентов является сложной задачей. Сложившиеся общие принципы выбора ПАВ сводятся к тому, что для выделения отрицательно и положительно заряженных компонентов раствора ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности используют, соответственно, катионо- и анионоактивные собиратели [30–32]. Для конкретных систем выбор ПАВ носит, в основном, эмпирический характер, что обусловлено многообразием и многофакторностью процесса выделения необходимого компонента раствора, затрудняющими корреляцию между поверхностно-активными показателями (поверхностное натяжение, критическая концентрация мицеллообразования, эмульгирующая способность и др.) и способностью собирателя селективно взаимодействовать с извлекаемым компонентом.

Реагенты-собиратели способны как гидрофобизировать поверхность частиц дисперсной фазы, так и образовывать с ионно-молекулярными компонентами раствора гидрофобные соединения.

Адсорбируясь на границе раздела фаз “жидкость – твердое”, “жидкость – газ”, “жидкость – жидкость”, собиратели придают им свои сольвофильно-сольвофобные свойства, заметно изменяя взаимодействие поверхностей друг с другом и с дисперсионной средой.

Таблица 6

Использование аминов в соответствии с их гидрофильно-олеофильными характеристиками  
Table 6. Using amines according to their hydrophylic-oleoaphylic characteristics

Механизм взаимодействия с извлекаемым компонентом	Функции собирателя	Характеристики ПАВ	
		$\rho$	ГОС
Ионообменная адсорбция на границе «жидкость-газ»	Жидко-кристаллический, пленочный ионообменник	4-8	0,6-0,8
»	Жидкий пленочный ионообменник	$\geq 16$	0,6-0,8
Ионообменная химическая реакция в растворе	Осадитель-гидрофобизатор	10-16	0,8-1,2
Адсорбция на границе «жидкость-твердое»	Коагулянт, адсорбент-гидрофобизатор	$\geq 10$	0,8-1,2
Гетерокоагуляция и адагуляция с эмульсией	Гетерокоагулянт, эмульгатор	4-8	0,6-0,8
Ионообменная адсорбция на границе «жидкость-жидкость» (флотозэкстракция)	Экстрагент	4-8	0,6-0,8

В большинстве случаев, можно оценить эффективность ионогенных ПАВ в процессах выделения веществ ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности, исходя из гидрофильно-олеофильных характеристик собирателей – коэффициента гидрофильности ( $\rho$ ) и гидрофильно-олеофильного соотношения (ГОС). Оптимальные значения  $\rho$  и ГОС зависят от характера взаимодействия ПАВ с извлекаемым компонентом и функциями собирателя. Анализ многочисленных процитированных литературных данных и результаты собственных работ позволили предложить интервалы оптимальных значений гидрофильно-олеофильных характеристик собирателей для осуществления различных вариантов процессов выделения компонентов раствора с участием ионогенных ПАВ (табл. 6).

Обоснованный выбор ПАВ осуществляют с учетом состояния и форм нахождения в растворе извлекаемого компонента и собирателя, pH среды, температуры, ионной силы раствора, состава и концентрации реагентов-регуляторов и др.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При извлечении компонента раствора (коллигенда) в ионной форме на подвижной границе “жидкость – газ” всплывающих пузырьков воздуха, поверхность которых активирована собирателем, образуется жидкий пленочный ионообменник. Эффективность его действия обеспечивается сухой, устойчивой (высокократной) пеной и наличием полярных групп, избирательно взаимодействующих с коллигендом, в составе ионогенных ПАВ с  $\rho \geq 16$  и ГОС = 0,6–0,8.

В случае образования в объеме раствора малорастворимого гидрофобного соединения (сублат) за счет химического взаимодействия ионов коллигенда и собирателя выбор ПАВ ( $\rho = 10–16$ ; ГОС = 0,8–1,2) определяется растворимостью сублата и электроповерхностными свойствами частиц дисперсной фазы.

При выделении дисперсных систем, образованных без участия собирателя (гидрозоли, эмульсии, микробиологические суспензии и др.), ионогенные ПАВ ( $\rho \geq 10$ ; ГОС = 0,8–1,2) выполняют функцию коагулянтов дисперсных частиц.

Выделение из раствора истинно растворенных или диспергированных компонентов можно провести эмульгированными собирателями ( $\rho 4–8$ ; ГОС = 0,6–0,8), с учетом значений pH дисперсионной среды, при которых ионогенные ПАВ переходят в малорастворимые неионизированные формы: диспергированные вещества – посредством гетерокоагуляции с капельками эмульсии в водной фазе; ионы и молекулы коллигенда – экстракцией на границе раздела фаз “водная – органическая”.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кротова М.Н., Одинцова О.И., Мельников Б.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 7. С. 63–66;  
Krotova M.N., Odintsova O.I., Melnikov B.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 7. P. 63–66 (in Russian).
2. Оносова Л.А., Авдеева Е.А., Чалых А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 11. С. 45–48;  
Onosova L.A., Avdeeva E.A., Chalykh A.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 11. P. 45–48 (in Russian).
3. Шаповалов С.А., Самойлов Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 5. С. 92–97;  
Shapovalov S.A., Samoiylov E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 5. P. 92–97 (in Russian).
4. Дияров И.Н., Башкирцева Н.Ю., Куряшов Д.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 43–46;  
Diyarov I.N., Bashkirtseva N.Yu., Kuryashov D.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 43–46 (in Russian).

5. Антонов А.В., Ищенко А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 113–117;  
**Antonov A.V., Ishchenko A.A.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 50. N 9. P. 113–117 (in Russian).
6. Бондарева Л.П., Семенов В.Ф., Овсянникова Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 11. С. 90–93;  
**Bondareva L.P., Selemenev V.F., Ovsyannikova D.V.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 50. N 11. P. 90–93 (in Russian).
7. Васильев А.А., Кротова М.Н., Муравьев И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 112–113;  
**Vasilyev A.A., Krotova M.N., Muravyov I.A.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 10. P. 112–113 (in Russian).
8. Абдуллин И.Ш., Ваганов Б.Р., Зобов В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 9. С. 103–106;  
**Abdullin I.Ch., Vaganov B.R., Zobov V.V.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 9. P. 103–106 (in Russian).
9. Куличенко С.А., Щербина М.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 23–27;  
**Kulichenko S.A., Sherbina M.G.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 8. P. 23–27.
10. Дегтев М.И., Дудукалов Н.В., Россихин А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 15–19;  
**Degtev M.I., Dudukalov N.V., Rossikhin A.A.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 8. P. 15–19 (in Russian).
11. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир. 1966. 319 с;  
**Shinoda K., Nakagava T., Tamamusi B., Isemura T.** *Colloidal surfactants.* M.: Mir. 1966. 319 p. (in Russian).
12. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия. 1975. 472 с.;  
**Melvin-Huuz E.A.** *Equilibrium and kinetics of reactions in solutions.* M.: Khimiya. 1975. 472 p. (in Russian).
13. Свиридов В.В., Свиридов А.В., Никифоров А.Ф. Физико-химические основы процессов микрофлотации. Екатеринбург: УГЛУ, УГТУ. 2006. 578 с.;  
**Sviridov V.V., Sviridov A. V., Nikiforov A.F.** *Physico-chemical principles of processes of microflotation.* Ekaterinburg: Urals State Forest-technical University. 2006. 578 p. (in Russian).
14. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1973. 302 с.;  
**Krestov G.A.** *Thermodynamics of ions processes in solutions.* L.: Khimiya. 1973. 302 p. (in Russian).
15. Свиридов В.В., Гомзиков А.И., Скрылев Л.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. Вып. 1. С. 69–73;  
**Sviridov V.V., Gomzikov A.I., Skrylev L.D.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1982. V. 25. N 1. P. 69–73 (in Russian).
16. Свиридов В.В., Гомзиков А.И., Хохлов В.В. // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 6. С. 1121–1124;  
**Sviridov V.V., Gomzikov A.I., Khokhlov V.V.** // *Colloid Zhurn.* 1981. V. 43. N 6. P. 1121–1124 (in Russian).
17. Маркина З.Н., Цикурина Н.Н., Костова Н.З. // Коллоид. журн. 1965. Т. 27. № 2. С. 242–246;  
**Markina Z.N., Tsikurina N.N., Kostova N.Z.** // *Colloid Zhurn.* 1965. V. 27. N 2. P. 242–246 (in Russian).
18. Ребиндер П.А. Успехи коллоидной химии. М.: Наука. 1973. С. 9–17;  
**Rebinder P.A.** *Progress of colloid chemistry.* M.: Nauka. 1973. P. 9–17 (in Russian).
19. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука. 1973. 350 с.;  
**Eskin V.E.** *Light scattering by solutions of polymers.* M.: Nauka. 1973. 350 p. (in Russian).
20. Фролов Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия. 1986. 216 с.;  
**Frolov Yu.G.** *Laboratory works and tasks on colloidal chemistry.* M.: Khimiya. 1986. 216 p (in Russian).
21. Коротких О.П. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 7. С. 1209–1221;  
**Korotkikh O.P.** // *Zhurn. Phys. Khim.* 2007. V. 81. N 7. P. 1209–1221 (in Russian).
22. Маркина З.Н., Бовкун О.П., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 5. С. 833–836;  
**Markina Z.N., Bovkun O.P., Rebinder P.A.** // *Colloid Zhurn.* 1973. V. 35. 5. P. 833–836 (in Russian).
23. Волков В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. Вып. 6. С. 950–954;  
**Volkov V.A.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 1974. V. 17. N 6. P. 950–954 (in Russian).
24. Волков В.А. // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. № 5. С. 845–849;  
**Volkov V.A.** // *Colloid. Zhurn.* 1975. V. 37. 5. P. 845–849 (in Russian).
25. Танчук Ю.В. // Колл. ж. 1977. Т.39. № 4. С. 725–729;  
**Tanchuk Yu.V.** // *Colloid. Zhurn.* 1977. V.39. № 4. P. 725–729 (in Russian).
26. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л.: Химия. 1981. 304 с.;  
**Abramzon A.A.** *Surfactants. Properties and application.* L.: Khimiya. 1981. 304 p. (in Russian).
27. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР. 1957. 182 с.;  
**Samoilyov O.Ya.** *Structure of water solutions of electrolytes and hydration of ions.* M.: Academy of Sciences USSR. 1957. 182 p. (in Russian).
28. Розен А.М. Экстракционные равновесия. Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции. М.–Л.: Химия. 1966. С. 9–15;  
**Rozen A.M.** *Extraction equilibria . Processes of liquid extraction and chemosorbption.* M.–L.: Khimiya. 1966. P. 9–15 (in Russian).
29. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия. 1964. 179 с.;  
**Albert A., Sergent E.** *Constants of ionization of acids and bases.* M.: Khimiya. 1964. 179 p. (in Russian).
30. Кузькин С.Ф., Гольман А.М. Флотация ионов и молекул. М.: Недра, 1971. 136 с.;  
**Kuzkin S.F., Golman A.M.** *Flotation of ions and molecules.* M.: Nedra. 1971. 136 p. (in Russian).
31. Себба Ф. Ионная флотация. М.: Metallurgiya. 1965. 172 с.;  
**Sebba F.** *Ionic flotation.* M.: Metallurgiya. 1965. 172 p. (in Russian).
32. Lemlich R. Principles of Foam Fractionation. Progress in Separation and Purification. V. 1. N–Y: Wiley-Interscience. 1968. P. 1–34.

О.И. Давыдова, Т.А. Трусова, А.В. Агафонов

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

(Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН)  
e-mail: olgaidav@mail.ru

*Исследовано влияние малых добавок (от 1 до 4 масс.%) поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы: олеиновой кислоты, сукцинимиды, стеарилметакрилата, додецилсульфата натрия на седиментационную устойчивость суспензий – электрореологических жидкостей (ЭРЖ), приготовленных на основе диоксида титана в полидиметилсилоксане. Введение ПАВ в дисперсные системы проведено по двум схемам: адсорбцией на поверхности порошка дисперсной фазы и диспергированием в дисперсионной среде. Рассмотрено влияние концентрации и способа введения ПАВ на диэлектрические свойства и электрореологическую активность ЭРЖ.*

**Ключевые слова:** электрореологические жидкости, поверхностно-активные вещества, диэлектрические свойства, седиментация

Электрореологические жидкости – новый класс уникальных материалов, свойства которых направленно изменяются посредством внешних электрических воздействий. В отсутствие электрического поля электрореологические жидкости, как большинство суспензий, при течении проявляют ньютоновские или слабые псевдопластические свойства. При наложении электрического поля напряженностью порядка 1 кВ/мм ЭРЖ в течение миллисекунд совершают обратимый фазовый переход от жидкого состояния к твердому. Возможность контроля агрегатного состояния ЭРЖ посредством наложения электрических полей делает возможным создание целого ряда устройств нового поколения, таких как амортизаторы и сцепления, тормоза, подвески автомобилей, клапаны и многое другое. Однако главным препятствием развития этих технологий является отсутствие эффективных электрореологических жидкостей. Для практического использования требуются электрореологические жидкости с низкой электропроводностью, с высокой агрегационной и седиментационной устойчивостью, обладающие высокой стойкостью к химическим воздействиям. К электрореологическим жидкостям предъявляются требования по стабильности их свойств: не допускается расслоение фаз и изменение свойств дисперсной системы во времени. Это требование удовлетворяется введением поверхностно-активного вещества в состав дисперсной системы. Подбор ПАВ для электрореологических жидкостей производится эмпирически, и нет научно обоснованных рекомендаций по этому вопросу.

В связи с этим, задача данного исследования состояла в определении влияния добавок диспергирующих и поверхностно-активных веществ различной природы на седиментационную устойчивость ЭРЖ и на их электрореологическую активность. В качестве диспергаторов и ПАВ были выбраны следующие вещества: 1 – сукцинимид  $C_4H_5NO_2$ , 2 – стеарилметакрилат  $H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_{17}CH_3$ , 3 – олеиновая кислота  $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ , 4 – додецилсульфат натрия (ДДСNa)  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ . Электрореологической жидкостью служила 30% суспензия наноразмерного диоксида титана в полидиметилсилоксане. Последняя система отличается хорошими электрореологическими характеристиками и достаточно проста в получении [1].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Порошок наноразмерного диоксида титана получали золь-гель методом, подробно изложенным в работе [1]. Введение стабилизаторов седиментационной устойчивости суспензий – ПАВ проводили по двум схемам.

Первая схема введения стабилизатора в коллоидный раствор заключалась в том, что ПАВ в заданном количестве (4% от массы порошка диоксида титана) диспергировали в полидиметилсилоксане ПМС20 с помощью ультразвуковых колебаний в ультразвуковой ванне до получения однородной суспензии. После этого, в полученную коллоидную систему вводили требуемое количество дисперсной фазы –  $TiO_2$  для приготовления электрореологической жидкости с массовой долей 30%. ЭРЖ готовили тщательным растиранием

компонентов дисперсии в агатовой ступке до получения однородной суспензии.

Вторая схема состояла в том, что поверхностно-активное вещество растворяли в этиловом спирте, затем в раствор вводили необходимое количество порошка диоксида титана (количество ПАВ составляет 4% от массы  $\text{TiO}_2$ ). Полученную смесь перемешивали в течение 4 часов для обеспечения адсорбции молекул ПАВ из спиртового раствора на поверхности частиц диоксида титана. Затем после выпаривания спирта порошок, стабилизированный ПАВ, сушили в вакуумном шкафу и использовали для приготовления ЭРЖ в качестве дисперсной фазы.

Каждое из приведенных выше четырех ПАВ было внесено в электрореологическую суспензию по обеим схемам. Было получено восемь дисперсных растворов, в качестве раствора сравнения была выбрана суспензия на основе  $\text{TiO}_2$  в полидиметилсилоксане без ПАВ. Содержание ПАВ в исследуемых дисперсиях было одинаково и составило величину 1,2 % от общей массы раствора, поскольку готовили всегда одинаковое количество суспензии (4 г), с постоянной концентрацией дисперсной фазы 30 масс.%, содержание ПАВ оценивалось величиной 4% от массы порошка (0,048 г) или 1,2 % от массы суспензии. Все суспензии для анализа седиментационной устойчивости были помещены в шприцы на 2 мл. Объем дисперсий, общая масса дисперсной фазы и первоначальная высота столба суспензий в шприцах были одинаковы. Шприцы были установлены в штатив в строго вертикальном положении, положение мениска суспензий в шприцах хорошо просматривалось. Седиментационный анализ полученных суспензий состоял в наблюдении во времени ( $t$ ) за движением границы осветления растворов, находящихся в цилиндре (шприце) одинакового диаметра и одинаковой высоты. Измеряя расстояние ( $S$ ) в мм, на которое сместилась граница осветления за определенное время, можно определить скорость седиментации дисперсной системы. Наблюдение за расслаиванием в системах проводили в течение пятидесяти суток, результаты представлены на рис. 1 в виде кривых седиментации. Кривые седиментации (рис.1) являются типичными для монодисперсных систем.

По тангенсу угла наклона начального, прямолинейного участка можно охарактеризовать скорость седиментации дисперсной фазы. Максимальное значение тангенса 0,93 мм/сут. имеет дисперсия ПМС20– $\text{TiO}_2$  без стабилизатора коллоидной системы. Минимальное (нулевое значение) на выбранном участке кривой (20 суток) имеет суспензия ПМС20– $\text{TiO}_2$  с ПАВ додецилсульфатом

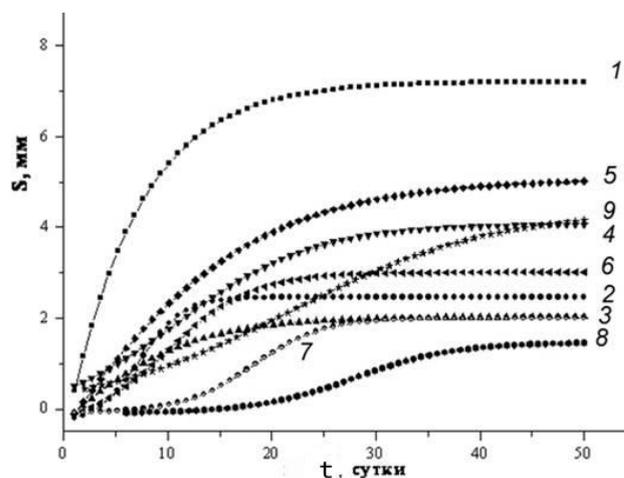


Рис. 1. Кривые седиментации суспензий ПМС20– $\text{TiO}_2$  с добавками ПАВ, введенными по разным схемам: 1–ПМС20– $\text{TiO}_2$  без ПАВ, 2– ПМС20– $\text{TiO}_2$  с добавкой сукцинимида (первая схема), 3–ПМС20– $\text{TiO}_2$  с сукцинимидом (вторая схема), 4– ПМС20– $\text{TiO}_2$  со стеарилметакрилатом (вторая схема), 5–ПМС20– $\text{TiO}_2$  со стеарилметакрилатом (первая схема), 6– ПМС20– $\text{TiO}_2$  с олеиновой кислотой (первая схема), 7– ПМС20– $\text{TiO}_2$  с олеиновой кислотой (вторая схема), 8–ПМС20– $\text{TiO}_2$  с ДДСNa (первая схема), 9– ПМС20– $\text{TiO}_2$  с ДДСNa (вторая схема)

Fig. 1. Sedimentation curves of PMS20– $\text{TiO}_2$  suspensions with surfactant additives introduced on different schemes: 1 – PMS20– $\text{TiO}_2$  without surfactant, 2 –PMS20– $\text{TiO}_2$  with the addition of succinimide (first scheme), 3–PMS20– $\text{TiO}_2$  with succinimide (second scheme), 4 –PMS20– $\text{TiO}_2$  with stearyl methacrylate (second scheme), 5–PMS20– $\text{TiO}_2$  with stearyl (first scheme), 6 – PMS20– $\text{TiO}_2$  with oleic acid (the first scheme), 7 – PMS20– $\text{TiO}_2$  with oleic acid (the second scheme), 8 – PMS20– $\text{TiO}_2$  with DDSNa (first scheme), 9 – PMS20– $\text{TiO}_2$  with DDSNa (second scheme)

натрия, введенным по первой схеме. Вторым по стабилизирующей активности выступает олеиновая кислота (скорость седиментации на выбранном участке составляет 0,18 мм/сут), введенная по второй схеме. Затем следуют остальные ПАВ с примерно одинаковой стабилизирующей активностью (скорость седиментации от 0,25 до 0,38 мм/сут), независимо от схемы приготовления суспензии. На основании измеренных значений  $S$  и общей высоты столба дисперсии в цилиндре –  $H=30$  мм были рассчитаны значения седиментации за весь срок наблюдений (50 суток) для каждой системы в процентах, как отношение  $(S/H) \cdot 100\%$ . В таблице приведены значения седиментационной устойчивости и скорости седиментации исследованных дисперсий. Скорость седиментации имеет размерность %/сут, т.е. при расчете тангенса угла наклона седиментационных кривых учитывались не абсолютные, а относительные значения движения границы осветления  $(S/H)$ . Додецилсульфат натрия – ПАВ ионного типа, распределенный в дисперсионной среде (пер-

вая схема введения стабилизатора), препятствует агрегации частиц диоксида титана. Олеиновая кислота, адсорбированная на поверхности диоксида титана (вторая схема введения ПАВ), удерживается на ней за счет ковалентного связывания, блокируя ее своими гидрофобными концами от агрегации с соседними частицами  $\text{TiO}_2$ .

**Таблица**

**Значения седиментации (%) и скорости седиментации (%/сутки) для суспензий  $\text{TiO}_2$ -ПМС20 с различными ПАВ**

**Table. Sedimentation values and the rate of sedimentation for the  $\text{TiO}_2$ -PMS20 suspensions with different surfactants**

№ раствора*	(S/H).%	Скорость седиментации, %/сут.
1	26,7	3,10
2	16,4	1,27
3	14,2	0,74
4	14,0	0,67
5	14,0	0,67
6	14,2	0,74
7	14,8	0,84
8	5	0
9	8	0,60

Примечание: \*номера растворов соответствуют обозначениям на рисунке 1

Note: \* numbers of solutions appropriate to Fig. 1

Для анализа влияния добавок ПАВ на электрореологическую активность ЭРЖ были выбраны первые две системы: ПМС20– $\text{TiO}_2$  с добавкой додецилсульфата натрия (первая схема введения ПАВ) и ПМС-20– $\text{TiO}_2$  с добавкой олеиновой кислоты, введенной по второй схеме, которые сравнивались с дисперсией ПМС20– $\text{TiO}_2$  без стабилизатора. Была измерена реология суспензий на электрореотесте РН211 в присутствии постоянного электрического поля. Подробно методика измерения напряжения сдвига на электровискозиметре РН211 изложена в работе [2].

На рис. 2 представлены зависимости напряжения сдвига суспензий от напряжения приложенного внешнего электрического поля. Как следует из рисунка, электрореологические активности жидкостей с добавками выбранных ПАВ близки между собой по значениям напряжений сдвига при наложении электрического поля и ниже, чем у нестабилизированной суспензии, очевидно, высокомолекулярные поверхностно-активные вещества из-за больших размеров своих молекул препятствуют формированию цепочечных структур дисперсной фазы вдоль силовых линий электрического поля. Как известно, увеличение вязкости электрореологической жидкости при на-

ложении электрического поля связано с процессами структурирования. При наложении электрического поля, поляризация, наведенная в частицах, является причиной их агрегации в цепочки, располагающиеся в направлении силовых линий поля. Эти цепочки являются причиной изменения предела текучести жидких систем до состояния твердого тела [3]. Для уменьшения эффекта стерических препятствий ПАВ в формировании структур дисперсной фазы под действием поля были уменьшены концентрации стабилизирующих добавок ПАВ. Для данного исследования был выбран додецилсульфат натрия, как наиболее эффективный стабилизатор устойчивости суспензий без существенной потери электрореологического эффекта (ЭРЭ). Добавки ДДСNa были уменьшены от 4 до 1 масс.% относительно исходного количества порошка диоксида титана. Устойчивость дисперсных систем к расслаиванию, как показали наши исследования, при этом не изменилась. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости напряжений сдвига  $\tau$ (кПа) ЭРЖ ПМС20-  $\text{TiO}_2$  с различными добавками додецилсульфата натрия при минимальной и максимальной напряженности приложенного электрического поля  $E$ (кВ/мм).

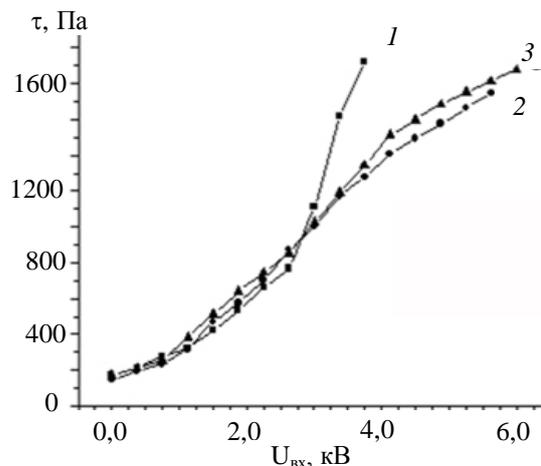


Рис. 2. Напряжение сдвига ( $\tau$ , Па) суспензий ПМС20-  $\text{TiO}_2$  с добавками ПАВ: 2 – с олеиновой кислотой, 3 – с ДДСNa и без них (1) в зависимости от напряжения приложенного электрического поля при скорости деформации  $167,7 \text{ c}^{-1}$   
Fig. 2. The shear stress of PMS20- $\text{TiO}_2$  suspensions with surfactant additives: 2 – with oleic acid, 3 – with DDSNa and without it (1) depending on the voltage of applied electric field at deformation rate of  $167.7 \text{ s}^{-1}$

Как видно из рисунка, концентрационные зависимости имеют неоднозначный характер. Если при малых напряженностях поля влияние концентрации ПАВ в исследованной области не существенно, то с повышением напряженности поля появляется экстремум на зависимости напряжения сдвига при концентрации ДДСNa 2 масс.%. Очевидно, добавка 2 масс.% ДДСNa к суспензии

на основе  $\text{TiO}_2$  оптимальна для обеспечения седиментационной устойчивости ЭРЖ. Как показано в работе [4], диэлектрические и поверхностные свойства материалов, используемых в качестве дисперсной фазы ЭРЖ, оказывают большое влияние на величину ЭРЭ. Показано, что межфазная поляризация оказывает большее влияние на величину ЭРЭ, чем другие виды поляризации. В связи с этим, в настоящей работе были измерены диэлектрические характеристики суспензий на основе порошков, стабилизированных ПАВ. Диэлектрические спектры дисперсий измеряли в цилиндрической ячейке конденсаторного типа при 293К с помощью измерителя иммитанса Е7-20 в соответствии с методикой, описанной в работе [5]. Точность измерений составляла 1%. На рис. 4 представлена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь суспензий на основе диоксида титана с добавкой ДДСНа разной концентрации от частоты постоянного электрического поля. Экстремальный характер зависимостей  $\text{tg}\delta$  для суспензии с максимальным содержанием ПАВ (4%) свидетельствует о том, что поляризация в данных системах обуславливает потери релаксационного типа. В случае суспензий без добавок ПАВ и с небольшим его содержанием релаксация не достигается в исследуемом диапазоне частот. На диаграмме проявляются только ниспадающие участки релаксационных кривых. Очевидно, с увеличением концентрации ДДСНа дисперсная система становится более подвижной, способна быстрее изменять направление дипольного момента частиц дисперсной фазы при изменении направления поля, резонансный максимум релаксации смещается в сторону больших частот.

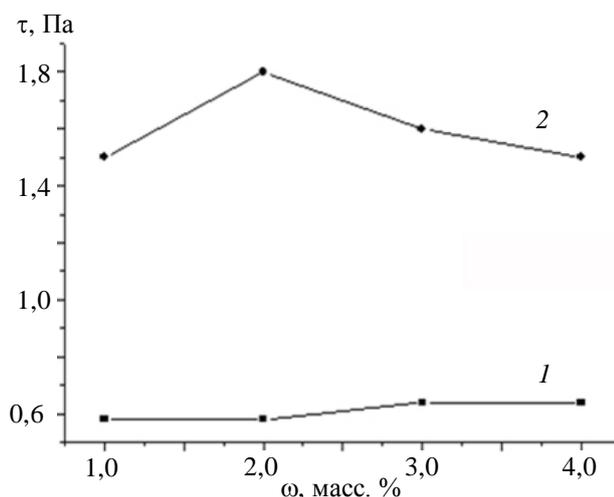


Рис. 3. Зависимость напряжения сдвига ( $\tau$ , кПа) в суспензии на основе  $\text{TiO}_2$  от содержания ДДСНа ( $\omega$ , масс.%) в присутствии постоянного электрического поля: 1-  $E = 1,875 \text{ кВ/мм}$ , 2-  $E = 4,125 \text{ кВ/мм}$

Fig. 3. The shear stress ( $\tau$ , кПа) in a suspension based on  $\text{TiO}_2$  depending on the content of DDSNa ( $\omega$ , wt.%) in the presence of constant electric field: 1-  $E = 1.875 \text{ кВ/мм}$ , 2-  $E = 4.125 \text{ кВ/мм}$

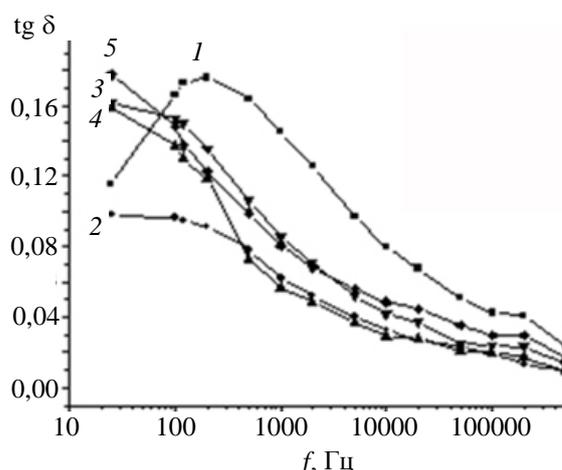


Рис. 4. Тангенс угла диэлектрических потерь в зависимости от частоты постоянного тока в системе  $\text{TiO}_2$ - ПМС20 (30 масс.%) с разным содержанием ДДСНа: 1- 4масс.%, 2 – 3масс.%, 3 – 0%, 4 – 1масс.%, 5 – 2масс.%

Fig. 4. Dielectric loss factor as function of frequency of the DC in  $\text{TiO}_2$ / PMS20 system (mass fraction is 30 wt.%) with different content of DDSNa: 1- 4wt.%, 2 – 3wt.%, 3 – 0%, 4 – 1wt.%, 5 – 2wt.%

Зависимости  $\text{tg}\delta$  для суспензии на основе  $\text{TiO}_2$  без добавок ПАВ, обладающей максимальным значением ЭРЭ, и суспензии с содержанием ПАВ 2% расположены очень близко. Это подтверждает вывод о том, что данное количество ДДСНа, введенное в суспензию путем диспергирования ПАВ в дисперсионной среде с последующим приготовлением на ее основе дисперсии, является оптимальным для обеспечения седиментационной устойчивости ЭРЖ на основе диоксида титана без существенного снижения ее электро-реологического эффекта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Краев А.С., Агафонов А.В., Давыдова О.И. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 661 – 667; Kraev A.S., Agafonov A.V., Davydova O.I. // Colloid. Zhurn. 2007. V. 69. P. 661-667 (in Russian).
2. Краев А.С., Агафонов А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 35 – 39; Kraev A.S., Agafonov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 6. P. 35-39 (in Russian).
3. Электрореологический эффект. / Под ред. А.В.Лыкова. Минск. 1972. 123с.; Electrorheological effect. / Ed. Lykov A.V. Minsk. 1972. 123 p. (in Russian).
4. Нао Т., Kawai А., Ikazaki F. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 1256 – 1261.
5. Эме Ф. Диэлектрические измерения. / Под ред. И.И. Заславского. Пер. с нем. Б. Н. Штиллера. М.: Химия. 1967. 213с.; Eme F. Dielectric measurements. / Ed. Zaslavsky I.I. M.: Khimiya. 1967. 213p. (in Russian).

Н.М. Селиванова, Д.В. Макарова, Ю.Г. Галяметдинов

**ЭФФЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ДЛИННОЦЕПЧОГО СПИРТА НА ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ НЕИОННОГО ПАВ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ**(Казанский национальный исследовательский технологический университет)  
e-mail: natsel@mail.ru

*Исследованы процессы самоорганизации монододецилового эфира декаэтиленгликоля ( $C_{12}EO_{10}$ , где  $EO_{10} = (-O-CH_2-CH_2-)_n$ ) в присутствии добавок длинноцепочного спирта – деканола  $C_{10}H_{21}OH$  в широком концентрационном диапазоне от 0,2 до 1,5 моль. Проанализировано влияние деканола на параметры адсорбционного слоя, размер и число агрегации мицелл. На основе данных о критической концентрации мицеллообразования подобран оптимальный состав мицеллярной композиции для эффективной солюбилизации люминесцентных зондов на основе хелатов Tb(III) и Eu(III).*

**Ключевые слова:** неионный ПАВ, ионы лантаноидов, деканол, мицеллярный агрегат, критическая концентрация мицеллообразования, люминесценция

## ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальный и теоретический материал, касающийся процессов самопроизвольной агрегации молекул ПАВ в мицеллы обширен и велик [1-5], однако исследования совместной ассоциации молекул ПАВ и ионов лантаноидов, влияния добавок органического компонента в данных системах на процессы мицеллообразования и надмолекулярную организацию в концентрированном состоянии на сегодняшний день малочисленны и, в основном, ограничены нашими ранними работами [6,7]. Известно, что добавление в бинарную систему ПАВ/вода слабополярного дифильного спирта, приводит к изменению структуры мицеллы [8]. Введение спиртов в мицеллярные растворы ПАВ приводит к значительным изменениям критической концентрации мицеллообразования, степени ионизации мицелл, полярности межфазной границы мицелл. При высоких концентрациях спиртов наблюдаются трансформационные эффекты мицеллярных агрегатов и последующего разделения фаз. Исследования упомянутых выше явлений описаны, в основном, для коротко- и среднецепочных спиртов на примере ионных ПАВ [9], экспериментальные данные о влиянии длинноцепочных спиртов на процессы самоорганизации неионных ПАВ как в бинарных, так и в тройных системах в присутствии ионов лантаноидов ограничены [10].

Известно, что солюбилизация хелатов лантаноидов в наноразмерных мицеллах ПАВ сопровождается дополнительным возрастанием интенсивности сенсibilизированной люминесценции благодаря концентрированию, сближению реагирующих компонентов, повышению устойчивости

комплексов, а также экранированию люминесцирующей частицы от посторонних тушителей [11-15].

В связи с вышесказанным, целью данной работы являлось исследование процессов самоорганизации неионного ПАВ – монододецилового эфира декаэтиленгликоля в присутствии добавок деканола в широком диапазоне концентраций, а также влияния ионов лантаноидов на поверхностно-активные свойства ПАВ в многокомпонентных системах и установление закономерностей изменения их люминесцентных свойств в процессе солюбилизации в организованных микрогетерогенных средах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все используемые в работе объекты: монододециловый эфир декаэтиленгликоля  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$  ( $C_{12}EO_{10}$ ), кристаллогидраты нитратов лантаноидов:  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  ( $Tb^{III}$ ),  $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  ( $Eu^{III}$ ), деканол  $C_{10}H_{21}OH$  (Dec), 1,10-фенантролин (Phen), пирен  $C_{16}H_{10}$ , цетилпиридиний бромид  $C_{21}H_{38}BrN$  являлись коммерческими продуктами фирмы Aldrich и использовались без дополнительной обработки.

Растворы ПАВ готовили, используя бидистиллированную воду путем растворения расчетного количества ПАВ в воде, и добавляя деканол в соотношении ПАВ:Dec 0,2 : 1,5 или соли лантаноидов, исходя из мольного соотношения ПАВ:Ln = 1:2. Все последующие концентрации готовили из начального методом последовательного разбавления. Комплексы  $Ln^{III}$ -Phen синтезировали исходя из мольного соотношения 1:1, растворяя расчетные количества соединений в мицеллярном растворе ПАВ при  $T=35^\circ C$ .

Для определения величины поверхностного натяжения исследуемых водных и водно-деканольных систем использовали метод отрыва платинового кольца Дю-Нуи. Измерение проводили на аналоговом тензиометре Kruss K6 с поправкой 0,9916 при  $T=25^{\circ}\text{C}$ . Значения параметров адсорбционного слоя ( $\Gamma_{\infty}$ -предельная адсорбция,  $S_0$ -площадь, занимаемая одной молекулой,  $\delta$ -толщина адсорбционного слоя) определяли из данных тензиометрии в соответствии с методикой, описанной в [16].

Размеры мицеллярных агрегатов находили методом динамического рассеяния света (ДРС) на спектрометре Zetasizer Nano фирмы Malvern.

Спектры возбуждения и люминесценции растворов регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse фирмы Varian. Светофильтры использовались в автоматическом режиме. Параметры дифракционной щели возбуждения 20 нм, излучения – 5 нм. Для оценки чисел агрегации использовался метод флуоресцентного тушения пирена в присутствии цетилпиридиний бромид, согласно методике [17].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных тензиометрии позволил проследить влияние деканола на поверхностно-активные свойства ПАВ. Так при введении в систему  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{H}_2\text{O}$  деканола наблюдались эффекты увеличения поверхностно-активных свойств ПАВ. При содержании деканола в диапазоне 0,2-1,5 моль поверхностное натяжение снижалось до 28 мН/м по сравнению с бинарной системой ПАВ/ $\text{H}_2\text{O}$  – 35 мН/м ( $C=1,02 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Молекулы деканола, имея большую поверхностную активность, при введении в водный раствор концентрируются на границе вода-воздух, снижая поверхностное натяжение [18]. В мицеллярном растворе молекулы спирта меняют свое положение на более энергетически выгодную позицию и встраиваются в мицеллу, десорбируясь с границы раздела.

Изменение ККМ от содержания деканола в системе носит экстремальный характер (рис. 1). Минимальное значение ККМ наблюдалось при мольном соотношении ПАВ/деканол равном 0,4.

Наблюдаемый эффект может быть объяснен с позиции следующих факторов: при малых концентрациях молекулы спирта встраиваются в мицеллу, увеличивая гидрофобные взаимодействия, следствием чего является снижение ККМ. Повышение содержания деканола приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости раствора и распределению молекул спирта между объемной и мицеллярной фазами. Данный эффект

приводит к ослаблению гидрофобных взаимодействий, связанных с уменьшением структурирования воды и, как следствие, увеличению ККМ. При концентрации спирта выше 1,5 моль наблюдалось расслоение фаз. Найденное поведение согласуется с общими представлениями, развитыми в работе Холланда [19]. Таким образом, появляется дополнительная возможность управления гидрофобными взаимодействиями в мицеллярной системе путем введения длинноцепочечного спирта.

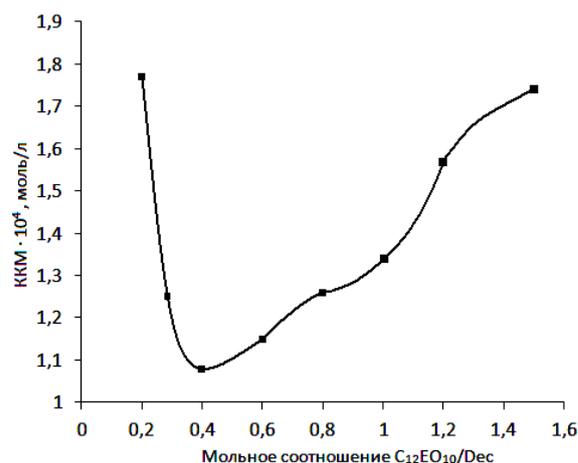


Рис. 1. Зависимости ККМ от мольного соотношения ПАВ/Dec  
Fig. 1. CMC dependence on Sur:Dec molar ratio

Таблица 1

Значения предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ , площади, занимаемой одной молекулой и толщины адсорбционного слоя

Table 1. Limiting adsorption, the surface area per adsorbed molecule and the adlayer thickness

Система	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{10}$ , моль/см <sup>2</sup>	$S_0$ , Å <sup>2</sup>	$\delta$ , Å
$\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{H}_2\text{O}$	2,56	64,7	16,1
$\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{H}_2\text{O}/\text{Dec}$ m.r.=0,2	2,37	70,0	14,8
$\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{H}_2\text{O}/\text{Dec}$ m.r.=0,4	2,27	73,2	14,2
$\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{H}_2\text{O}/\text{Dec}$ m.r.=0,6	2,22	74,9	13,8
$\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{H}_2\text{O}/\text{Dec}$ m.r.=0,8	2,23	74,2	14,0
$\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{H}_2\text{O}/\text{Dec}$ m.r.=1,0	2,29	72,5	14,3
$\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{H}_2\text{O}/\text{Dec}$ m.r.=1,2	2,28	72,7	14,3
$\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{H}_2\text{O}/\text{Dec}$ m.r.=1,5	2,08	80,0	13,0

Анализ значений площади, занимаемой одной молекулой ПАВ (табл. 1), показал, что в присутствии деканола при различном мольном

соотношении ПАВ/Dec, по сравнению с бинарной системой, наблюдалось немонотонное увеличение данного параметра с 65 до 80 Å<sup>2</sup>. Как было показано нами ранее [14], по данным квантово-химического расчета в конфигурации полярной части молекулы C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> прослеживается чередование *транс-гюш-гюш-транс* конформаций у звеньев -O-C-C-O-, что вызывает постепенное закручивание структуры в спираль в водной среде. В этом случае деканол может локализоваться в гидрофильной оболочке мицелл, образованной изогнутыми полиоксиэтиленовыми цепями. При этом протон гидроксильной группы спирта способен образовывать водородную связь с эфирным атомом кислорода оксиэтиленовых групп. Найденное увеличение полярной части молекулы ПАВ подтверждает преимущественную локализацию деканола в оксиэтилированной части.

Экспериментальные данные величины δ для бинарной системы ПАВ/H<sub>2</sub>O составили 16,1 Å, что свидетельствует о вертикальной ориентации молекул в адсорбционном слое на границе раствор-воздух. Введение деканола способствует уменьшению толщины адсорбционного слоя до 13 Å. Таким образом, добавление спирта способствует ориентации молекул в адсорбционном слое с наклонным расположением неполярных углеводородных фрагментов.

При введении ионов лантана в смешанную систему ПАВ/H<sub>2</sub>O/Dec наблюдается уменьшение ККМ по сравнению с системой C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>/H<sub>2</sub>O. Согласно представлениям, развиваемым в наших работах [7, 16], этот эффект связан с комплексообразованием иона лантана с кислородом оксиэтилированных групп молекулы ПАВ, что приводит к увеличению поляризуемости и уменьшению степени гидратации последних, приводящее к снижению ККМ. В присутствии деканола данные эффекты проявляются в большей степени.

Таблица 2

Значения ККМ и параметров адсорбционного слоя  
Table 2. Values of CMC and adsorption layer parameters

Система	ККМ·10 <sup>5</sup>	Γ <sub>∞</sub> ·10 <sup>10</sup> моль/см <sup>2</sup>	S <sub>0</sub> , Å <sup>2</sup>	δ, Å
C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> /H <sub>2</sub> O/La(III)	5,4	2,48	67,0	15,5
C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> /H <sub>2</sub> O/La(III)/Dec Surf:La=1:2 m.r.=0,4	2,2	2,23	74,6	13,9

Методом флуоресценции с использованием пирена в качестве люминесцентного зонда изучено влияние добавок деканола на изменение чисел агрегации ПАВ в мицелле. Исследована флуоресценция систем C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>/H<sub>2</sub>O и C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>/H<sub>2</sub>O/Dec в присутствии пирена при различных concentra-

циях тушителя – цетилпиридиний бромид (C = (1 – 8)·10<sup>-5</sup> моль/л).

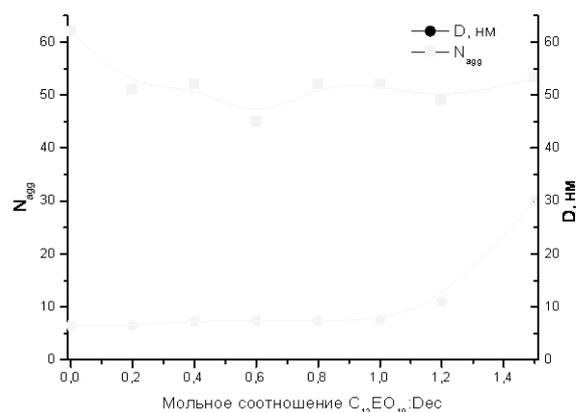


Рис. 2. Зависимости изменения чисел агрегации и размера мицелл от содержания деканола в системе C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>/H<sub>2</sub>O  
Fig. 2. Relationships between aggregation number change and micelle size on decanol content in the C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>/H<sub>2</sub>O system

При введении в систему ПАВ/H<sub>2</sub>O деканола наблюдалось уменьшение чисел агрегации с 62 до 49, что свидетельствует о встраивании деканола в мицеллу и вытеснении молекул ПАВ. Как показали данные ДРС при содержании деканола в диапазоне (0–1 моль) не изменяется размер мицелл, но при этом сохраняется число агрегации (рис. 2). На основании найденной закономерности можно сделать вывод об ограниченном числе молекул спирта, встраиваемых в мицеллу. При мольном соотношении ПАВ/Dec выше 1 наблюдалось увеличение размера мицелл, однако при этом число агрегации оставалось неизменным. Это объясняется тем, что при высоком содержании спирта в растворе молекулы деканола ограниченно встраиваются в мицеллы, а оставшееся количество, преимущественно, распределяется в объемной фазе. При этом наблюдаемое увеличение мутности раствора приводит к рассеиванию света, что проявляется в завышенных значениях размеров мицеллярных агрегатов.

Для оценки солубилизирующего действия смешанных мицелл было проведено исследование люминесцентных свойств комплексов тербия и европия с 1,10-фенантролином в водно-деканольных средах в оптимизированной (рис. 1) тройной системе C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>/H<sub>2</sub>O/Dec при соотношении ПАВ/Dec равном 0,4. Следует отметить, что изучаемые комплексы лантаноидов с фенантролином в водной среде выпадают в осадок. В связи с этим, использование мицелл как нанореакторов за счет проведения реакции комплексообразования в nanoорганизованной среде и последующая солубилизация комплекса способствуют получению лю-

минесцентных водных растворов [20], что важно для практических приложений при изучении живых систем. Спектры возбуждения и люминесценции солюбилизованного комплекса Tb<sup>III</sup>-Phen представлены на рис. 3.

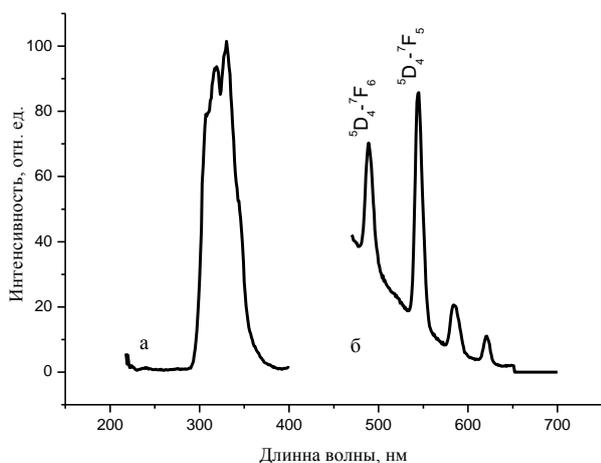


Рис. 3. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) системы C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>/Tb(III)-Phen/Dec/H<sub>2</sub>O  
Fig. 3. Excitation (a) and luminescence (б) spectra of C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>/Tb(III)-Phen/Dec/H<sub>2</sub>O system

**Таблица 3**  
**Люминесцентные свойства хелатов Tb<sup>III</sup> (λ<sub>exc</sub> = 330 нм) и Eu<sup>III</sup> (λ<sub>exc</sub> = 322 нм)**  
**Table 3. Luminescence properties of Tb<sup>III</sup> (λ<sub>exc</sub> = 330 nm) and Eu<sup>III</sup> (λ<sub>exc</sub> = 322 nm) chelates**

Система	τ, мкс	η
C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> /Tb-Phen/H <sub>2</sub> O 1:1:1	99	1,98
C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> /Tb-Phen/Dec/H <sub>2</sub> O 1:1:1:0,4	176	1,12
C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> /Eu-Phen/H <sub>2</sub> O 1:1:1	170	1,22
C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> /Eu-Phen/Dec/H <sub>2</sub> O 1:1:1:0,4	249	1,19

Сравнительный анализ люминесцентных характеристик комплексов Tb<sup>III</sup>-Phen и Eu<sup>III</sup>-Phen в мицеллярных средах различного состава показал, что при солюбилизации в смешанных мицеллах незначительно снижается параметр η, характеризующий соотношение интенсивностей основных энергетических переходов  $\eta_{Tb} = I(^5D_4 \rightarrow ^7F_5) / I(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$  и  $\eta_{Eu} = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  и, соответственно, эффективность люминесценции. Однако при этом время жизни возбужденного состояния иона Tb<sup>III</sup> в системе C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>/Tb<sup>III</sup>-Phen/Dec/H<sub>2</sub>O возрастает в 2 раза, а для иона Eu<sup>III</sup> – в 1,5 раза.

Таким образом, показана возможность управления гидрофобными взаимодействиями в мицеллярном растворе неионного ПАВ путем варьирования содержания деканола в системе. Ус-

тановлено, что смешанные мицеллы формируются посредством встраивания ограниченного числа молекул деканола с вероятной локализацией в оксиэтилированной части C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>. Показана возможность получения люминесцентных сред на основе комплексов лантаноидов в мицеллярных растворах и потенциальные пути их модификации посредством варьирования состава организованных микрогетерогенных сред.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Грант № 11-03-00679-а.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, применение. СПб.: Профессия. 2005. 240с.;  
Lange K.R. Surfactants: synthesis, properties, applications. St-Pb. Professiya. 2005. 237 p. (in Russian).
2. Холмберг Х., Иенссон Б., Кронберг Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Бинум. 2007. С. 312-326;  
Holmberg H., Iensson B., Kronberg B. Surfactants and polymers in aqueous solutions. M.: Binom. 2007. P. 312-326 (in Russian).
3. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия. 1992. С. 280;  
Rusanov A.I. Micelle Formation in Solutions of Surfactants. St-Pb.: Khimiya. 1992. P. 280 (in Russian).
4. Correa N.M., Silber J.J., Riter R.E., Levinger N.E. // Chem. Rev. 2012. V. 112. N 8. P. 4569-4602.
5. Santanu B., Samanta S.K. // J. Phys. Chem. Lett. 2011. N 8. P. 914-920.
6. Селиванова Н.М., Галеева А.И., Конов А.Б., Гнездилов О.И., Салихов К.М., Галяметдинов Ю.Г. // ЖФХ. 2010. № 84. С. 802-807;  
Selivanova N.M., Galeeva A.I., Konov A.B., Gnezdilov O.I., Salikhov K.M., Galyametdinov Yu.G. // Zhurn. Phys. Khimii. 2010. N 84. P. 802-807 (in Russian).
7. Селиванова Н.М., Осипова В.В., Галяметдинов Ю.Г. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 4. С. 753-757;  
Selivanova N.M., Osipova V.V., Galyametdinov Yu.G. // Russian Journal of Physical Chemistry. 2006. V. 80. N 4. P. 649-653.
8. Селиванова Н. М., Кузовкова М.А., Галеева А.И., Галяметдинов Ю.Г. // Вестн. Казан. технолог. ун-та. 2011. № 18. С. 19-26;  
Selivanova N.M., Kuzovkova M.A., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G. // Vestnik Kazan. Tekhnol. Univers. 2011. N 18. P. 19-26 (in Russian).
9. Graciani M.M., Rodriguez A., Martin V.I. // Journal of Colloid and Interface Science. 2010. P. 382-391.
10. Zhang G., Chen X., Xie Y., Zhao Y., Qiu H. // Journal of Colloid and Interface Science. 2007. N 315. P. 601-606.
11. Arnaud N., Georges J. // Analyst. 2000. V. 125. N 8. P. 1487-1490.
12. Arnaud N., Georges J. // Analyst. 1999. V. 124. N 7. P. 1075-1078.
13. Al-Kindy S.M.Z, Suliman F.E.O. // Luminescence. 2007. N 22. P. 294.
14. Штыков С.Н., Смирнова Т.Д., Молчанова Ю. В. // Журн. анал. химии. 2001. № 56. С. 1052-1056;

- Shtykov S.N., Smirnova T.D., Molchanova Yu.V.** // Zhurn. Analyt. Khimii. 2001. V. 56. P. 1052 -1056 (in Russian).
15. **Штыков С.Н., Смирнова Т.Д., Неврюева Н.В., Богомолова И.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 24-28;  
**Shtykov S.N., Smirnova T.D., Nevryueva N.V., Bogomolova I.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 11. P 24-28 (in Russian).
16. **Селиванова Н.М., Осипова В.В., Стрелков М.В., Маннуров И.Р., Галяметдинов Ю.Г.** // Изв. РАН. Серия химическая. 2007. № 1. С. 55-59;  
**Selivanova N.M., Osipova V.V., Strelkov M.V., Manyurov I.R., Galyametdinov Yu.G.** // Russian Chem. Bulletin. International Edition. 2007. V. 56. N 1. P 56-61.
17. **Prieto M.F.R., Rodriguez M.C.R., Gonzalez M.M., Rodriguez A.M.R., Fernandez J.C.** // Journal of Chemical Education. 1995. N 7. P. 662-663.
18. **Israelachvili J.N.** Intermolecular and surface forces.: Academic Press limited. 1998. P. 380.
19. **Holland P.M., Rubingh D.N.** // ACS Symposium Series. 1992. V. 501. P. 2-30.
20. **Штыков С.Н., Смирнова Т.Д., Неврюева Н.В., Жемричкин Д.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 1. С. 39-42;  
**Shtykov S.N., Smirnova T.D., Nevryueva N.V., Zhemrichkin D.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 1. P. 39-42 (in Russian).

Кафедра физической и коллоидной химии

УДК 677.499

Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова, Е.В. Макарова

**ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА ТИОМОЧЕВИНЫ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ**

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: pol@isuct.ru

*Показана возможность использования диоксида тиомочевина для получения никелевого и никель-палладиевого покрытий на углеродном волокне. Установлено, что в отсутствие стадий сенсibilизации и активации образующееся никелевое покрытие рентгеноаморфно, неравномерно по толщине и имеет островковый характер. При использовании хлорида палладия в качестве активирующего агента на поверхности углеродного волокна возможно образование кристаллической фазы твердого раствора никель-палладий.*

**Ключевые слова:** углеродное волокно, никель, палладий, диоксид тиомочевина, дифрактограммы, сканирующая атомно-силовая микроскопия

Модификация поверхности углеродных волокон металлами с целью придания им повышенной электро- и теплопроводности, электрической емкости, сорбционной способности и других свойств представляет большой практический интерес.

Методы получения металлизированных волокон разделяют на физические (вакуумное осаждение, напыление); физико-химические (электролитическое осаждение металла, газо- и жидкофазная металлизация) и химические (методы химического восстановления или термического разложения нестойких соединений металлов).

Наиболее доступным и удобным способом металлизации является химическая металлизация, которая обычно осуществляется путем восстановления металлов из растворов их солей непосредственно на поверхности волокна. Метод имеет самостоятельное значение и, кроме того, может использоваться в качестве вспомогательного для получения электропроводящей подложки на поверхности волокна [1]. Как правило, в качестве восстановителей используют гипофосфит и боргидрид натрия [2,3]. К недостаткам способов следует отнести то, что в состав получаемого металлического покрытия входят примеси элементов, которые содержатся в восстановителях: фосфор или бор.

Цель настоящей работы заключалась в установлении возможности образования никельсо-

держащих покрытий на углеродном волокне, полученном из вискозы, методом химического восстановления в растворе с использованием серо-кислородного восстановителя – диоксида тиомочевина.

В задачи данной работы входили выбор условий проведения реакции, а также исследование некоторых физико-химических свойств получаемого покрытия и металлизированного волокна.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ**

При проведении исследований использовали  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации «ч». Диоксид тиомочевина (ДОТМ) –  $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$  синтезировали путем окисления тиомочевина пероксидом водорода согласно методике, описанной в литературе [4]; содержание основного вещества, определенное методом иодометрического титрования [5], составляло 99,4%. Все остальные используемые реактивы имели квалификацию «х.ч.». Растворы готовились на дистиллированной воде.

В работе использовали частично карбонизированное низко модульное волокно производства «Светлогорского ПО Химволокно», полученное на основе гидратцеллюлозного волокна.

Содержание металлов на волокне определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра ААС-3 Сатурн. Покрытие предварительно растворяли путем кипячения в царской водке.

Элементный анализ выполняли с помощью прибора CHNS-O Analyser FlashEA 1112 Series производства ThermoQuest Italia.

Рельеф поверхности углеродного волокна исследовали с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO.

Съемку дифрактограмм углеродных материалов проводили на приборе ДРОН-3М с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения по стандартной методике.

Прочностные свойства волокон испытывали на разрывной машине типа 2099 P-5 при скорости растяжения 250 мм/мин и рабочей длине волокон 100 мм.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных литературы [2] следует, что при получении никелевого покрытия на углеродном волокне требуется предварительная подготовка поверхности волокна. При этом для получения непрерывных покрытий необходимы стадии сенсибилизации и активации. Однако отмечается также возможность исключения указанных стадий из процесса подготовки [6]. В нашей работе нами апробированы оба подхода: как без применения сенсибилизатора и активатора (вариант 1), так и с их использованием (вариант 2).

Для получения никелевого покрытия в обоих указанных вариантах волокно предварительно обезжиривали в ацетоне в течение двух часов, подвергали окислительной обработке в растворе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (86 г/л) в концентрированной серной кислоте в течение 5-7 мин при температуре 60°C, затем четырехкратно промывали в дистиллированной воде.

Известно, что в процессе обработки окислителями на поверхности углеродного волокна образуются кислородсодержащие группы: карбоксильные, фенольные, карбонильные, эфирные, которые в дальнейшем играют роль активных центров присоединения к ним ионов металла.

По своей структуре углеродное волокно является аморфным, но включает в себя отдельные слои, состоящие из фрагментов кристаллической решетки графита. Графитовые плоскости, состоящие из гексагональных структур углерода, имеют параллельное оси волокна направление.

По-видимому, в процессе окисления происходит не только образование кислородсодержащих функциональных групп, но и травление, при котором удаляется реакционноспособный аморфный углерод, и обнажаются более упорядоченные графитизированные слои.

На рис. 1 представлены скан-изображения фаз, полученные с помощью атомно-силового

микроскопа. Из представленных данных следует, что в процессе активации происходит выравнивание поверхности. При сравнении изображений рис. 1 (а) и (б) видно, что процесс окисления приводит к созданию более упорядоченной структуры поверхностных фаз. По нашим данным при обработке волокна указанным окисляющим агентом происходят потери массы от 8 до 12,5 %.

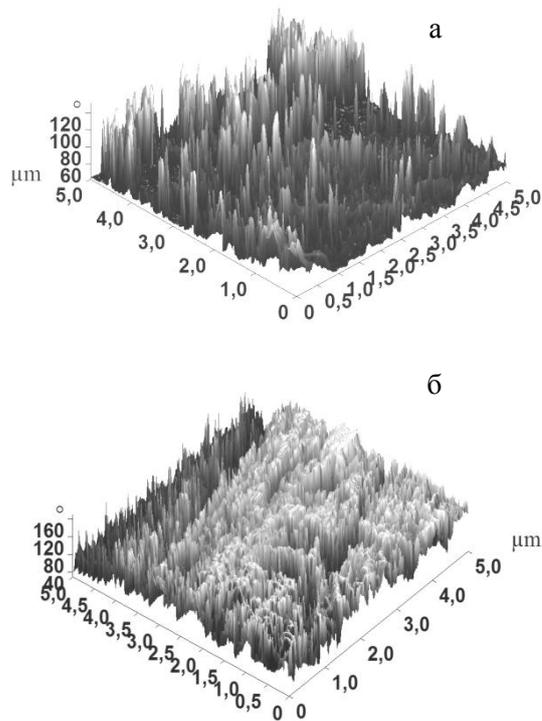
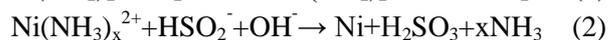
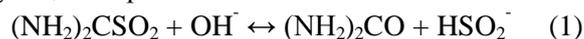


Рис. 1. Скан-изображения поверхности углеродного волокна, полученные с помощью атомно-силового микроскопа: а - исходное углеродное волокно; б - углеродное волокно после окислительной обработки

Fig. 1. ASM-images of carbon fiber surface: original carbon fiber (a), carbon fiber after oxidation treatment (б)

При осаждении никеля по первому варианту после стадии окисления следовала промывка, а затем металлизация в растворе следующего состава:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 6,25 г;  $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$  – 1 г; 10% раствор аммиака – 5 мл; остальное – вода до 50 мл.

Стадии процесса восстановления ионов никеля в присутствии аммиака можно представить следующим образом:



В уравнении реакции (2)  $x$ , согласно литературным данным, принимает целочисленные значения от 1 до 6 [7].

Параллельно с указанными реакциями возможно протекание стадий с участием анионов сульфосиловой кислоты [8].

При использовании вышеуказанного состава восстановление ионов никеля протекало даже при комнатной температуре, что отмечалось визуально по потемнению раствора в течение 10 мин после его приготовления, а затем образованию суспензии металлического никеля.

Волокно в ванне металлизации выдерживали в течение 20 мин при температуре 75°C. После этого четырехкратно промывали в дистиллированной воде и сушили при температуре 80°C. Исследование элементного состава полученного волокна показало полное отсутствие серы в его составе. Однако рентгенофазовый, атомно-абсорбционный анализы и данные сканирующей микроскопии показали низкое содержание никеля (менее 1%), неравномерный, островковый, аморфный характер поверхностной фазы.

Более интересные результаты получены нами в процессе металлизации волокна по второму варианту. В нем после стадий окисления и промывки следовали сенсibilизация раствором SnCl<sub>2</sub> (20 г/л) в течение 75 мин при комнатной температуре, активация раствором PdCl<sub>2</sub> (0,025 г/л) 75 мин при комнатной температуре.

После каждой стадии предварительной подготовки следовала четырехкратная промывка волокна в дистиллированной воде.

Для осаждения на волокно металлического никеля готовили два раствора. Состав первого раствора: NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 2,5 г; 10 мл 10%-ного раствора аммиака; остальное – дистиллированная вода до 25 мл.

Второй раствор готовили растворением 0,38 г (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CSO<sub>2</sub> в 10 мл дистиллированной воды. Подготовленное волокно погружали в первый раствор, нагревали до 75°C, прибавляли второй раствор и выдерживали в течение 40 мин. После стадии металлизации проводили четырехкратную промывку дистиллированной водой и сушку при температуре 80°C в течение 4 часов.

Количественный атомно-абсорбционный анализ показал, что покрытие на волокне содержит 1,45 мас.% палладия и 0,28 мас.% никеля от общей массы волокна.

На рис. 2 показано изображение поверхности углеродного волокна, полученное при помощи атомно-силового микроскопа. Видно, что поверхностная фаза является упорядоченной, достаточно однородной, с явно выраженной кристаллической структурой.

На рентгеновской дифрактограмме (рис. 3) заметны рефлексы кристаллических фаз при углах отражения 25,3; 40,4; 43,8; 46,8°. Два из них относятся к кристаллической фазе графитовых фрагментов основы – углеродного волокна, остальные

– к фазе металла. Сопоставление углов отражения с данными литературы [9] позволяет сделать вывод о существовании на поверхности волокна кристаллической фазы твердого раствора палладия с никелем, в составе которой, по данным атомно-абсорбционной спектроскопии, 20 мас.% Ni и 80 мас.% Pd.

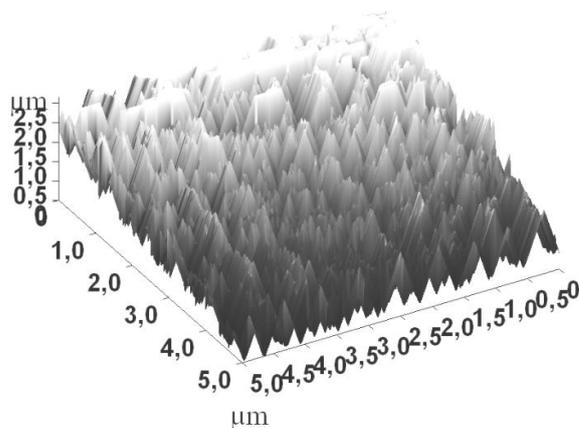


Рис. 2. Скан-изображение поверхности волокна после металлизации по варианту 2

Fig. 2. ASM- images of the carbon fiber after plating on version 2

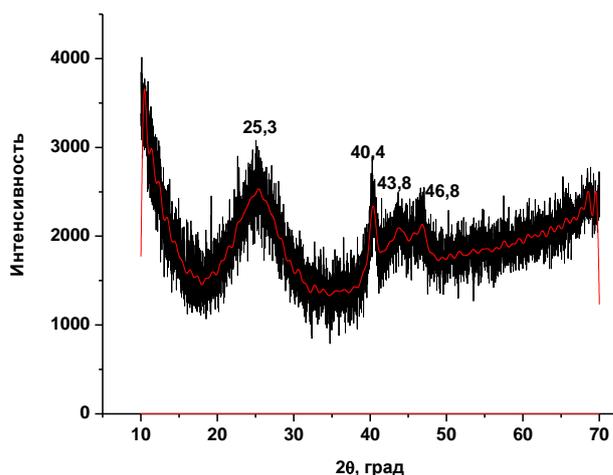


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма углеродного волокна, металлизированного по варианту 2

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the carbon fiber after plating on version 2

**Таблица**

**Результаты прочностных испытаний углеродных волокон**

**Table. The results of strength tests of carbon fibers**

Образец	Линейная плотность, текс	Разрывное усилие, Н	Удельная прочность, сН/текс	Абсолютное удлинение, мм
Исходное волокно	194	2,76	1,42	2,15
Волокно после окислительной обработки	176	1,88	1,07	1,5
Металлизированное волокно по варианту 2	190	2,34	1,23	5,39

В таблице приведены данные о прочностных характеристиках углеродного волокна, из которых следует, что при операции окисления углеродное волокно теряет прочность, в то же время после металлизации удельная прочность волокна восстанавливается и повышается его эластичность.

#### ВЫВОДЫ

Показана возможность использования диоксида тиомочевины для получения никелевого покрытия и покрытия сплавом палладий-никель на углеродном волокне путем химического восстановления ионов никеля и палладия в водно-аммиачном растворе. Установлено, что в фазах никеля и твердого раствора палладий-никель отсутствует сера, входящая в состав восстановителя. Обнаружен рентгеноаморфный характер фазы никеля в покрытии, полученном без активаторов, и кристаллический – для сплава палладий-никель.

Авторы выражают признательность к.х.н., доц. А.А. Ильину и к.х.н., инженеру-исследователю А.В. Дунаеву за помощь в проведении экспериментальных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Левит Р.М.** Электропроводящие химические волокна. М.: Химия. 1986. 200 с.;  
**Levit R.M.** Electro-conducting chemical fibers. M.: Khimiya. 1986. 200 p. (in Russian).
2. **Fan Y., Yang H., Zhu H., Liu X., Li M., Qu Y., Yang N., Zou G.** // Metallurgical and Materials Transactions A. 2007. V. 38 A. P. 2148 – 2152.
3. **Yoon Y.L., Ko J.M.** // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. V. 3. P. 1340 – 1347.
4. **Буданов В.В., Макаров С.В.** Химия серосодержащих восстановителей (ронгалит, дитионит, диоксид тиомочевины). М.: Химия. 1994. 142 с.;  
**Budanov V.V., Makarov S.V.** Chemistry of sulfur-containing reductants (rongalit, dithionite, thiourea dioxide). M.: Khimiya. 1994. 142 p. (in Russian).
5. **Шафран И.Г., Степанова А.Г., Панкратьева Л.И.** // Труды ИРЕА. Хим. реактивы и препараты. 1963. Вып. 25. С. 215-220;  
**Shafran I.G., Stepanova A.G., Pankratieva L.I.** // Trudy IREA. Khim. reaktivy i preparaty. 1963. V. 25. P. 215-220 (in Russian).
6. **Буданов В.В., Ермолина С.В., Макаров С.В., Терская И.Н., Богачев П.Г., Ершов В.А., Смирнов Л.Н.** Патент РФ № 2063461. 1996;  
**Budanov V.V., Ermolina S.V., Makarov S.V., Terskaya I.N., Bogachev P.G., Ershov V.A., Smirnov L.N.** RF Patent N 2063461. 1996 (in Russian).
7. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.;  
**Lurie Yu. Yu.** Handbook on Analytical Chemistry. M.: Khimiya. 1989. 448 p. (in Russian).
8. **Поленов Ю.В., Николаев А.В., Егорова Е.В., Бельцова Н.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 82-85;  
**Polenov Yu.V., Nikolaev A.V., Egorova E.V., Beltsova N.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 5. P. 82 - 85 (in Russian).
9. **Awasthi R., Singh A., Singh R.N.** //The Open Catalysis Journal. 2010. V. 3. P. 70-78.

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,  
кафедра физической и коллоидной химии

Н.Е. Гордина, В.Ю. Прокофьев

## ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО LTA ЦЕОЛИТА ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ МЕТАКАОЛИНА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: gordina@isuct.ru, pv@isuct.ru

**Выявлены закономерности синтеза цеолита LTA из смесей метаксаолина, гидроксида натрия и оксида алюминия, подвергнутых сухой механохимической активации. Установлены оптимальные условия синтеза, которые обеспечивают получение продукта с содержанием фазы LTA более 90%, при этом размер кристаллитов составляет 30-40 нм при минимальном уровне дефектности около 0,1%.**

**Ключевые слова:** метаксаолин, цеолит, механохимический синтез, кристаллическая решетка, дефектность

## ВВЕДЕНИЕ

Традиционным способом синтеза цеолитов является гидротермальная кристаллизация из растворов, гелей или зольей соединений кремния, алюминия и натрия [1-3]. На формирование структуры цеолита оказывают влияние соотношение Na:Si:Al, температурный режим процесса и тип структуроуправляющего агента (structure directing agent – SDA). В качестве SDA используют органические темплаты с соответствующей пространственной структурой [4], которые удаляются на последующих стадиях термической обработки.

Другим распространенным способом получения цеолитов является их синтез из метаксаолина [5-7]. Соотношение Si:Al в метаксаолине составляет 1:1, что отвечает силикатному модулю цеолита LTA. Гидротермальную кристаллизацию проводят в щелочном растворе гидроксида натрия и алюмината натрия. Для получения цеолитов других типов корректируют состав шихты для синтеза введением соединений кремния [5, 7]. Процесс кристаллизации осуществляют в несколько стадий при различном составе раствора.

Недостатками описанных выше методов синтеза цеолитов является высокая чувствительность к концентрации реагентов и температурному режиму, существенная длительность процесса, а также образование большого количества отработанного раствора.

Уникальность свойств цеолитов обусловлена особенностями строения их кристаллической решетки. Цеолиты имеют каркасную структуру, где основными элементами служат содалитовые ячейки [1]. Содалитовая ячейка состоит из 24 Т-атомов (где Т – Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup> и т.п.), соединенных через атомы кислорода (рис.1, а). Т-атомы образуют с кислородом тетраэдры TO<sub>4</sub>, где избыточный за-

ряд (если Т – Al<sup>3+</sup>) компенсируется катионами металлов (например, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и др.) [2, 3]. Тип цеолита будет определяться способом пространственного соединения содалитовых ячеек.

Так, в цеолите LTA соединение содалитовых ячеек осуществляется через двойные кольца D4Rs (рис. 1, б) [8], полости образуются кольцом S8R. Если соединение ячеек происходит через ближайшее соединение кольца S4Rs, то образуется содалит (рис. 1, в).

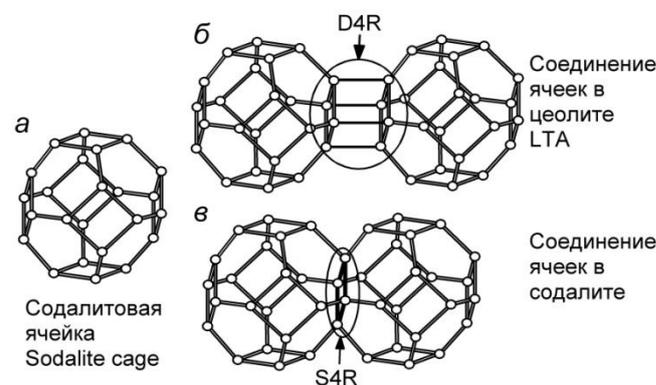


Рис. 1. Содалитовая ячейка (а) и соединение содалитовых ячеек в цеолите LTA (б) и содалите (в)  
Fig. 1. Sodalite cell (a) and the connection of sodalite cells in LTA zeolite (б) and sodalite (в)

Основные отличия синтеза цеолитов по сравнению с традиционным ковалентным синтезом выявили авторы работы [3]. Каркас цеолита формируется за счет слабых ионных, гидрофобных и водородных взаимодействий. Эти связи кинетически обратимы в отличие от сильных ковалентных. Также было показано [1, 3], что при синтезе цеолитов вклад энтальпии и энтропии в значение энергии Гиббса сравним, в то время как в случае ковалентного синтеза доминирует  $\Delta H$ . Следовательно, какой тип связей (D4R, S8R и т.д.)

в процессе синтеза будет преобладать, определяется кинетическими факторами, в частности, условиями синтеза. Например, в работе [9] для интенсификации процесса синтеза цеолита было использовано микроволновое излучение.

Таким образом, можно предположить, что возможен синтез цеолита LTA с использованием механохимической активации (МХА) смесей метакаолина с другими ингредиентами. Использование МХА позволяет существенно сократить время синтеза и минимизировать количество жидкой фазы [10, 11].

В работе [12] был описан синтез цеолита LTA из гидроксидов алюминия и натрия, гидрокремнегеля и силиката натрия с использованием МХА. Однако этот метод также чувствителен к режиму процесса. Более того, образец содержит значительное количество содалита.

В работах [13, 14] было показано, что использование в качестве сырья негидратированного каолина или гидроксида алюминия ведет к образованию содалита, нефелина и других фельдшпатоидов. Для успешного синтеза цеолита необходим безводный метакаолин. Более того, непрерывным условием получения цеолита LTA является образование на стадии МХА алюминатов натрия кубической и/или тетрагональной сингоний, которые выполняют функцию SDA [15, 16].

Для проведения МХА с целью синтеза новых соединений наиболее эффективными являются мельницы с ударно-сдвиговым характером нагружения, которые обеспечивают требуемый для протекания твердофазной реакции контакт между частицами [17, 18]. С точки зрения энергетической эффективности процесса МХА, а также возможности управления процессом механохимической обработки, целесообразно использовать мельницы-активаторы со средним значением энергонапряженности, например, вибрационные [18, 19].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В оксидной форме брутто-реакция синтеза цеолита LTA из метакаолина имеет вид:



Для получения цеолита LTA была использована сухая эквимольная смесь метакаолина и гидроксида натрия. Для синтеза алюминатов натрия на стадии МХА в смесь вводили  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в количестве 50 мол.% сверх стехиометрии реакции по оксиду алюминия. Таким образом, мольное соотношение компонентов в исходной смеси для синтеза цеолита LTA составило  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 6:12:3$ .

Метакаолин получали прокаливанием коммерческого каолина марки П-2 ("Prosco Resursy",

Украина) при  $700^\circ\text{C}$ ;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – прокаливанием коммерческого гидроксида алюминия ("РусAl", Россия) при  $550^\circ\text{C}$ . Гидроксид натрия ("Каустик", Россия) представлял собой чешуйки белого цвета. МХА порошкообразной смеси проводили в вибрационной ролико-кольцевой мельнице VM-4 (Чехия), в течение 5–15 мин, частота колебаний  $930 \text{ мин}^{-1}$ , энергонапряженность  $5,4 \text{ кВт/кг}$ . Из активированной шихты формовали гранулы, которые подвергали термической обработке (ТО) при температурах  $500\text{--}800^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Гидротермальную кристаллизацию (ГТК) осуществляли в растворе NaOH с концентрацией 2–8 моль/л при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 2–4 ч при соотношении Т:Ж=1:5 [20].

Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализы (РСА) проводили на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). ИК спектры получали на Фурье-спектрометре AVATAR 360 FT-IR.

Содержание кристаллической фазы цеолита определяли по данным РФА путем сравнения интенсивности рефлексов в образце с эталоном. Так как цеолит LTA имеет кубическую решетку, то ее параметр  $a$  рассчитывали по уравнению:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2,$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние, определенное по данным рентгеновской дифракции;  $h, k, l$  – индексы Миллера. Размер области когерентного рассеяния  $D_{\text{ОКР}}$  (ОКР) и величину среднеквадратичных микродеформаций  $\varepsilon$  (МД) рассчитывали по уширению дифракционных пиков по уравнению Селякова – Шеррера [21]:

$$\beta = \lambda(D_{\text{ОКР}} \cdot \cos\Theta) + 4\varepsilon \text{tg}\Theta,$$

где  $\beta$  – физическое уширение рентгеновского профиля,  $\Theta$  – угол дифракции,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА показывают (рис. 2, I), что после МХА исходной смеси на дифрактограммах наблюдаются лишь слабые рефлексы алюминатов натрия, принадлежащих различным пространственным группам. Следует отметить следующую закономерность: при небольшом (5 мин) времени МХА в системе присутствуют, преимущественно, алюминаты натрия кубической сингонии, по мере увеличения продолжительности МХА в образце отмечается увеличение содержания алюминатов натрия тетрагональной сингонии, а после МХА в течение 15 мин преобладают алюминаты орторомбической сингонии.

Важную дополнительную информацию о процессах, протекающих в вибромельнице, дают ИК спектры (рис. 2, II). После МХА исходной

смеси на спектрах наблюдаются полосы поглощения в интервале  $500\text{--}420\text{ см}^{-1}$ , характерные для деформационных колебаний связей Т-О. Также отмечаются полосы поглощения в области  $600\text{--}500\text{ см}^{-1}$ , отвечающие симметричным и асимметричным валентным колебаниям сдвоенных колец. Это дает возможность говорить о том, что уже на стадии МХА образуются связи, необходимые для формирования цеолита. При длительном (15 мин) времени МХА на ИК спектрах появляется новая полоса в диапазоне  $2400\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ , обусловленная возможным гидролизом каркасных связей концевых гидроксидных групп.

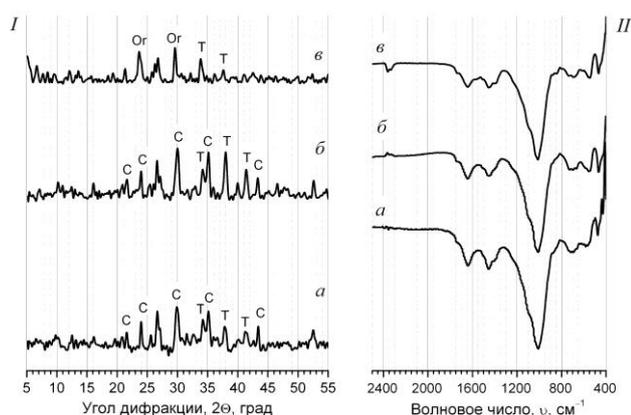


Рис. 2. Рентгенограммы ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) (I) и ИК спектры (II) смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-NaOH-Al}_2\text{O}_3$  после МА в вибромельнице. Время МА (мин): а – 5; б – 10; в – 15. С, Т и Ор – алюминаты натрия кубической, тетрагональной и орторомбической сингоний соответственно

Fig. 2. X-ray patterns ( $\text{CuK}\alpha$ -radiation) (I) and IR spectra (II) of  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-NaOH-Al}_2\text{O}_3$  mixture after mechanochemical activation in a vibrating mill. Activation time (min): а – 5; б – 10; в – 15. s, T and Or – sodium aluminate cubic, tetragonal and orthorhombic crystal systems, respectively

Таким образом, в процессе МХА смеси для синтеза цеолита ЛТА наблюдается МХС алюминатов натрия кубической и тетрагональной сингоний, которые на последующих стадиях выступают в роли SDA [15, 16].

ТО механоактивированной смеси при температурах до  $600^\circ\text{C}$  приводит к образованию цеолита ЛТА, при этом содержание кристаллической фазы достигает  $\sim 60\%$  (рис. 3, I). При увеличении температуры ТО до  $700^\circ\text{C}$  на дифрактограммах преобладающей кристаллической фазой является содалит, а при  $800^\circ\text{C}$  фиксируется образование нефелина.

На ИК спектрах образцов после МХА с последующей ТО видно (рис. 3, II), что с увеличением температуры прокаливания возрастает интенсивность полосы поглощения в интервале  $750\text{--}650\text{ см}^{-1}$ , и уменьшается интенсивность полосы  $600\text{--}500\text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемые изменения в ИК

спектрах свидетельствуют о следующем. Уменьшение интенсивности полосы колебаний колец D4Rs при  $600\text{--}500\text{ см}^{-1}$  может являться следствием сильного взаимодействия компенсирующих катионов с кислородом четырехчленных колец содалитовой ячейки. В целом, неблагоприятное расположение катионов натрия в дегидратированном цеолите ЛТА, вызывая локальные искажения структуры, приводит к понижению симметрии тетраэдров  $\text{TO}_4$  [22]. В результате значительного возрастания подвижности катионов  $\text{Na}^+$ , особенно в местах S4R, при более высоких температурах ТО (более  $600^\circ\text{C}$ ) изменения в спектре становятся более выраженными (рис. 3, II). Так, усиление полосы  $750\text{--}650\text{ см}^{-1}$  обусловлено началом перестройки цеолита ЛТА в содалит, что согласуется с данными РФА (рис. 3, I). Полное завершение этого процесса происходит при температурах выше  $700^\circ\text{C}$ , которое дедуцируется по полному исчезновению из спектра характеристической полосы поглощения D4Rs при  $600\text{--}500\text{ см}^{-1}$ . ТО образцов при температурах выше  $800^\circ\text{C}$  приводит к перестройке кристаллической решетки из кубической (цеолит, содалит) в более плотноупакованную гексагональную структуру нефелина.

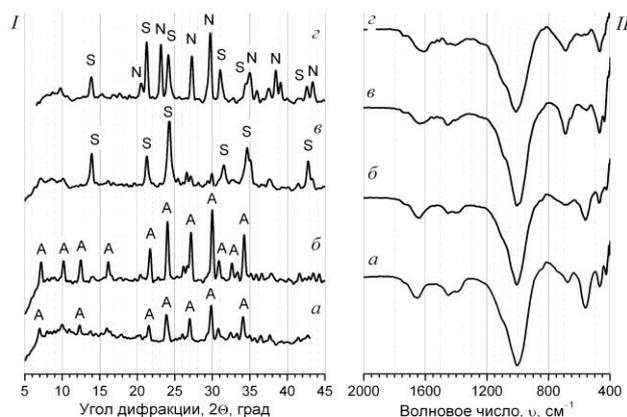


Рис. 3. Рентгенограммы ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) (I) и ИК спектры (II) смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-NaOH-Al}_2\text{O}_3$  после МА в вибромельнице в течение 5 мин и ТО в течение 4 ч. Температура ТО ( $^\circ\text{C}$ ): а – 500; б – 600; в – 700; г – 800. А – цеолит ЛТА, S – содалит; N – нефелин

Fig. 3. X-ray patterns ( $\text{CuK}\alpha$ -radiation) (I) and IR spectra (II) of  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-NaOH-Al}_2\text{O}_3$  mixture after mechanochemical activation in a vibrating mill for 5 min and thermal treatment of 4 h. Temperature of thermal treatment ( $^\circ\text{C}$ ): а – 500; б – 600; в – 700; г – 800. A – LTA zeolite, S – sodalite; N – nepheline

Данные об изменении параметров кристаллической решетки в зависимости от температуры ТО подтверждают сделанные выше заключения. Так, максимальный размер ОКР (более 34 нм) и минимальное значение величины МД ( $\sim 0,1\%$ ) приходится на температуру  $600^\circ\text{C}$  (рис. 5), при которой, как отмечалось выше, наблюдается

максимальное содержание кристаллической фазы цеолита LTA. Значение параметра  $\alpha$  кристаллической решетки цеолита также близко к идеализированной величине 12,36 Å. Небольшие значения  $D_{OKP}$  (около 24 нм) в сочетании с достаточно высокой дефектностью (величина МД при температуре 500°C более 0,5%) (рис. 5) свидетельствуют о том, что формирование кристаллической структуры находится в начальной фазе. При высокой температуре ТО (700°C) аналогичные явления указывают на процессы деструкции каркаса цеолита с образованием более плотноупакованных структур цеолита.

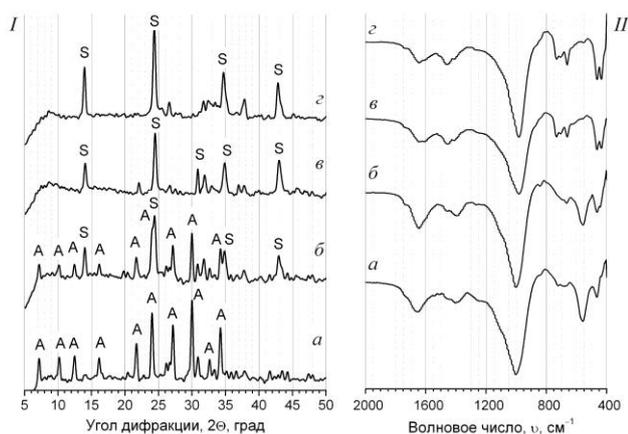


Рис. 4. Рентгенограммы ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) (I) и ИК спектры (II) смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{-NaOH-Al}_2\text{O}_3$  после МА в вибромельнице в течение 5 мин, ТО в течение 4 ч при температуре 600°C и ГТК в течение 4 ч при температуре 100°C. Концентрация кристаллизационного раствора по NaOH (моль/л): а – 2; б – 4; в – 6; г – 8. А – цеолит LTA, S – содалит

Fig. 4. X-ray patterns ( $\text{CuK}\alpha$ -radiation) (I) and IR spectra (II) of  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{-NaOH-Al}_2\text{O}_3$  mixture after mechanochemical activation in a vibrating mill for 5 min, thermal treatment at 600 °C for 4 h and hydrothermal crystallization at 100 °C for 4 h. Concentration of NaOH crystallization solution (mol/l): a – 2; б – 4; в – 6; г – 8. A – LTA zeolite, S – sodalite

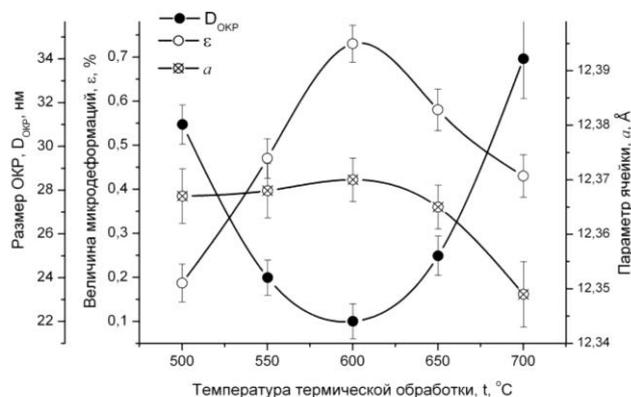


Рис. 5. Изменение параметров кристаллической структуры цеолита LTA в зависимости от температуры ТО

Fig. 5. Changing in parameters of the crystal structure of LTA zeolite as a function of thermal treatment temperature

Заключительной стадией получения цеолита является ГТК в щелочном растворе, которая позволяет увеличить содержание кристаллической фазы цеолита LTA в образце. Как показывают экспериментальные данные максимальная степень кристалличности цеолита достигается при концентрации раствора щелочи 2 моль/л (рис. 4, I, табл.). Увеличение концентрации щелочи до 4 моль/л приводит не только к снижению содержания фазы цеолита до 76 %, но и к появлению в образце содалита. При дальнейшем увеличении концентрации NaOH в кристаллизационном растворе в образцах обнаруживается лишь кристаллическая фаза содалита.

Результаты РФА хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. Спектр поглощения образца после ГТК в 2М растворе NaOH полностью соответствует цеолиту LTA (рис. 4, IIa). По мере увеличения концентрации щелочи наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения в диапазоне 600–500  $\text{cm}^{-1}$  и появление полосы поглощения 430–410  $\text{cm}^{-1}$ . Это свидетельствует о постепенном исчезновении колец D4Rs, отвечающих за формирование каркаса цеолита LTA, а вместо них соединение содалитовых ячеек осуществляется через кольца S4Rs.

РСА полученных образцов показывает (табл.), что при концентрации раствора NaOH 2 моль/л кристаллы цеолита LTA имеют максимальный размер (около 38 нм) при минимальном уровне дефектности кристаллической решетки (величина МД ~0,1%). Параметр элементарной ячейки  $\alpha$  также близок к идеализированному значению. Увеличение концентрации раствора, помимо описанной выше рекристаллизации цеолита LTA в содалит, ведет к уменьшению размера ОКР в 1,5 раза, к практически 2-кратному росту дефектности, что сопровождается увеличением параметра элементарной ячейки.

Обобщая сказанное, процесс синтеза цеолита LTA с использованием МХА сухой исходной смеси метакаолина, гидроксида натрия и оксида алюминия можно представить следующим образом.

**Стадия МХА.** В процессе механической обработки в мельнице с ударно-сдвиговым характером нагружения в результате плотного контакта между частицами синтезируются алюминаты натрия кубической и тетрагональной сингонии, образуются  $\text{TO}_4$ -тетраэдры, из которых формируются содалитовые ячейки. Длительная МХА приводит к образованию орторомбического алюмината натрия и гидратации алюмокремниевого каркаса. Оба эти явления нежелательны, поскольку на последующих стадиях синтеза ведут к образованию содалита.

Характеристика микроструктуры кристаллической решетки цеолита LTA (время МХА 5 мин, температура термической обработки 600°C)

Table. Characterization of microstructure of crystal lattice of LTA Zeolite (activation time is 5 minutes, temperature of thermal treatment is 600°C)

№ обр.	Концентрация раствора NaOH, моль/л	Фаза	Содержание кристаллической фазы, %	Параметр решетки $a$ , Å	Размер ОКР, $D_{\text{ОКР}}$ , нм	Величина микродеформаций, $\varepsilon$ , %
1	2	Цеолит	95 ± 2	12,359 ± 0,004	38 ± 0,9	0,102 ± 0,007
2	4	Цеолит	76 ± 2	12,376 ± 0,004	26 ± 0,8	0,188 ± 0,009
3	6	Содалит	55 ± 1	8,988 ± 0,005	—	—
4	8	Содалит	65 ± 1	8,925 ± 0,008	—	—

Стадия ТО. На этой стадии происходит соединение содалитовых ячеек через кольца D4Rs, и формируется каркас цеолита LTA. Оптимальной является температура 600–650°C. ТО при более высоких температурах не обеспечивает полноценное формирование структуры цеолита. Превышение указанных температур ведет к переходу колец D4S в S4Rs и рекристаллизации, и далее – в нефелин.

Стадия ГТК. Обработка прокаленного образца в щелочном растворе при относительно низких концентрациях NaOH (~ 2 моль/л) позволяет увеличить содержание кристаллической фазы цеолита LTA. ГТК в более концентрированных растворах приводит к частичному dealюминированию твердой фазы, что дает деструкцию колец D4Rs с образованием колец S4Rs. В результате этих процессов каркас цеолита LTA трансформируется в содалит.

#### ВЫВОДЫ

Показано, что при механохимической активации сухой смеси метакаолина, гидроксида натрия и оксида алюминия в мольном соотношении 6:12:3 в вибрационной ролико-кольцевой мельнице образуются содалитовые ячейки. Оптимальное время МХА составляет 5...10 мин.

Установлено, что при термической обработке механоактивированной шихты при 600°C образуется до 60% кристаллической фазы цеолита LTA, который имеет размер ОКР около 34 нм и величину микродеформаций около 0,1%. Повышение температуры ведет к разрушению каркаса цеолита и образованию содалита, а затем нефелина.

Показано, что оптимальная концентрация NaOH в кристаллизационном растворе составляет 2 моль/л, при этом содержание кристаллической фазы цеолита LTA превышает 90 %, размер кристаллитов около 38 нм. Увеличение концентрации раствора приводит к частичному dealюминированию содалита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12 – 03 – 31031 / 12).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Breck D.** Zeolite Molecular Sieves. Structure, chemistry and use. N.Y.: Wiley. 1974. 781 p.
2. **Davis M.E.** // Studies Surf. Sci. Catal. 1995. V. 97. P. 35–43.
3. **Anthony J.L., Davis M.E.** Assembly of Zeolites and Crystalline Molecular Sieves // In M. Adachi and D.J. Lockwood (Eds) Self-Organized Nanoscale Materials. N.Y.: Springer Science. 2006. P 159–185.
4. **Lobo R.F., Zones S.I., Davis M.E.** // J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 1995. V. 21. N 1-4. P. 47–78.
5. **Pavlov M.L., Travkina O.S., Basimova R.A., Pavlova I.N., Kutepov B.I.** // Petroleum Chemistry. 2009. V. 49. N 1. P. 36–41.
6. **Miao Q., Zhou Z., Yang J., Lu J., Yan S., Wang J.** // Front. Chem. Eng. China. 2009. V. 3. N 1. P. 8–11.
7. **Chandrasekhar S., Pramada P.N.** // J. Por. Mater. 1999. V. 6. N 4. P. 283–297.
8. **Reed T.B., Breck D.W.** // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. N 23. P. 5972–5977.
9. **Wang X.J., Yan C.L.** // Inorganic Materials. 2010. V. 46. N 5. P. 517–521.
10. **Avvakumov E., Senna M., Kosova N.** Soft mechanochemical synthesis: A Basis for New Chemical Technologies. N.Y.: Kluwer Academic Publishers. 2002. 220 p.
11. **Baláž P.** Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Berlin: Springer-Verlag. 2008. 413 p.
12. **Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П.** // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. Вып. 4. С. 685–686; **Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Il'in A.P.** // Rus. J. Appl. Chem. 2003. V. 76. N 4. P. 661–662.
13. **Жидкова А.Б., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 127–131; **Zhidkova A.B., Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 12. P. 127–131 (in Russian).
14. **Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 81–84; **Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 81–84 (in Russian).
15. **Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B., Efremov A.M.** // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. N 14. P. 5385–5392.
16. **Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б.** // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 87. Вып. 7. С. 1108–1113; **Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B.** // Rus. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 7. P. 1077–1082.
17. **Boldyrev V.V., Tkáčová K.** // J. Materials Synthesis and Processing. 2000. V. 8. N 3/4. P. 121–132.
18. **Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.** // Стекло и керамика. 2012. № 2. С. 29–34;

- Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E.** // Glass and Ceramics. 2012. V. 69. N 1-2. P. 65-70.
19. **Ильин А.П., Широков Ю.Г., Прокофьев В.Ю.** // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 7. С. 933–936;  
**Il'in A.P., Shirokov Yu.G., Prokof'ev V.Yu.** // Inorganic Materials. 1995. V. 31. N 7. P. 863-866.
20. **Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б., Лешев Н.В.** Патент РФ № 2446101. 2012;  
**Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B., Leshchev N.V.** Patent N 2446101. 2012 (in Russian).
21. **Болдырев В.В.** Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука. 1983. 64 с.;  
**Boldyrev V.V.** Experimental methods in mechanochemistry of solid inorganic substances. Novosibirsk. Nauka. 1983. 64 p. (in Russian).
22. **Кошелева Л.С.** // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. Вып. 3. С. 390–393;  
**Kosheleva L.S.** // Rus. J. Appl. Chem. 1998. V. 71. N 3. P. 403-406.

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,  
кафедра технологии неорганических веществ

УДК 661.183.9

**А.В. Таныгин, Н.А. Забродина, В.Ю. Прокофьев, Н.Е. Гордина**

## **СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ И КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ХЛОРОВОДОРОДА**

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: taw37@mail.ru, pv@isuct.ru

*Исследованы стадии приготовления и основные характеристики сорбентов на основе соединений алюминия и кальция для процессов очистки газов от паров HCl. Изучено изменение фазового состава систем после механохимической активации смесей из оксида/гидроксида алюминия и оксида/карбоната кальция. Показано, что механохимическая активация приводит к образованию новой фазы трехкальциевого гидроалюмината только в смеси CaO и Al(OH)<sub>3</sub>. Установлено, что максимальной поглощающей способностью по парам HCl обладают сорбенты, полученные из гидроксида алюминия и оксида кальция.*

**Ключевые слова:** адсорбент, механохимическая активация, хлороводород

В производственных условиях отходящие технологические газы, содержащие в качестве примесей хлор и хлороводород, очищают, главным образом, водными суспензиями гидроксида, карбоната кальция или брусита [1-3]. Однако данные способы не позволяют добиться глубокой степени очистки газов, к тому же данные системы являются крупногабаритными.

Для тонкой очистки технологических газов от галогеносодержащих соединений используются различные твердые сорбенты. В работах [4-7] рассмотрен широкий круг адсорбентов различного химического состава. Многие из них имеют активную поверхность по отношению к галогеносодержащим соединениям, однако их общий недостаток заключается в том, что они обладают недостаточной сорбционной емкостью по хлороводороду.

Одним из перспективных способов получения новых поглотителей с сорбционной емкостью, удовлетворяющей современным требованиям промышленности, является механохимическая обработка. В работах [8-10] изучены процессы, протекающие при механохимическом активировании гидроксида алюминия в различных типах мельниц. Шаровая мельница ввиду малой энергонапряженности и скорости соударений дает продукт с низкой величиной удельной поверхности и крупным размером кристаллитов. Более эффективным активатором является вибромельница. Мельница данного типа позволяет получать микрочастицы меньшего размера с высокой величиной удельной поверхности. Наиболее высокими результатами диспергирования обладают планетарные мельницы. Однако, энергетическая эффективность планетарной мельницы низкая, т.к.

большое количество энергии рассеивается в виде тепла [7]. Поэтому, в качестве измельчающего оборудования рекомендовано применять мельницы со средними значениями энергонапряженности (в частности, вибрационные).

Наиболее перспективным и дешевым материалом для приготовления поглотителей являются соединения кальция. Однако гранулы, приготовленные с использованием только этих соединений, имеют низкую механическую прочность. Это вызывает необходимость введения упрочняющих добавок, таких как оксид или гидроксид алюминия.

Таким образом, цель работы – исследование стадий приготовления эффективного адсорбента на основе соединений кальция и алюминия, с применением механохимической активации (МХА), а также изучение физико-химических свойств полученного изделия.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовались гидроксид алюминия (ТУ 1711–069–00196386–2001), содержащий практически 100% фазы гиббсита; оксид кальция (ГОСТ 9.179–77), содержащий, в основном, фазу СаО;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (получен прокаливанием  $\text{Al}(\text{OH})_3$  при  $t=650^\circ\text{C}$ ); карбонат кальция (ГОСТ 8253-79), содержащий, в основном, фазу кальцита.

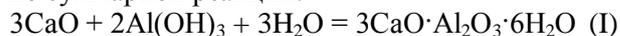
Были исследованы смеси  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}:\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CaCO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3:\text{Al}(\text{OH})_3$  с мольным соотношением  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$ . Механохимическую активацию смесей проводили в течение 15 минут в лабораторной ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 (частота колебаний  $730 \text{ мин}^{-1}$ , энергонапряженность  $5,4 \text{ кВт/кг}$ ). В лабораторной чаше полученные смеси затворяли расчетным количеством воды до получения оптимальной формовочной массы. Полученную массу экструдировали в гранулы диаметром 10 мм. Отформованные образцы подвергали сушке при температуре  $120\text{--}130^\circ\text{C}$ .

Рентгенофазовый анализ проводили на дифракторе ДРОН-3М с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Идентификацию кристаллографических фаз осуществляли сравнением с картотекой базы данных ASTM (Американского общества испытания материалов). Механическую прочность гранул на раздавливание по торцу определяли на лабораторном гидравлическом прессе. Для определения статической сорбционной емкости адсорбента по  $\text{HCl}$ , полученные поглотители помещали на 7 суток в эксикаторы над 2% и 36% раствором соляной кислоты. После выдержки в эксикаторе,

проводили определение массовой концентрации хлорид-ионов в образцах сорбентов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, после совместной МХА смеси  $\text{CaO}:\text{Al}(\text{OH})_3$  в системе происходит образование трехкальциевого гидроалюмината ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (рис. 1а, б) по суммарной реакции:



На рентгенограмме исследуемого образца отмечено наличие гидроксида кальция до МХА (рис. 1а), поэтому протекание образования трехкальциевого гидроалюмината возможно также по реакции:

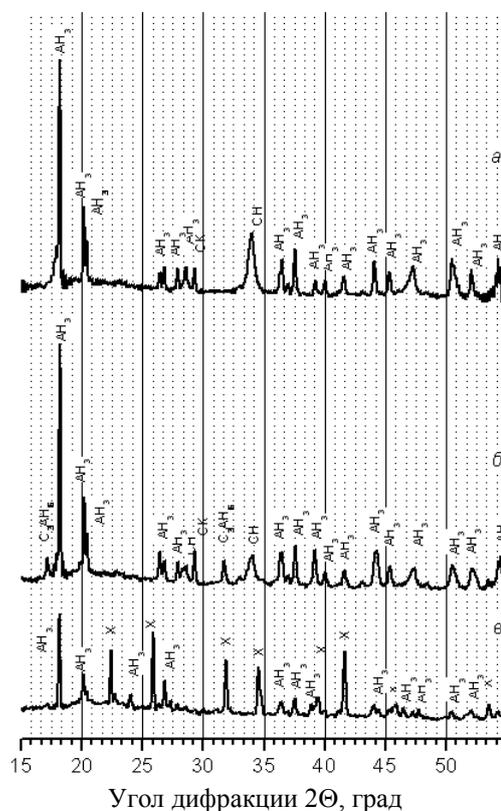
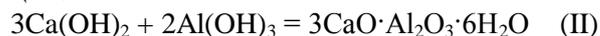


Рис. 1. Дифрактограммы системы  $\text{CaO}:\text{Al}(\text{OH})_3$  а) до МХА, б) после МХА, в) после выдержки в эксикаторе над 36%  $\text{HCl}$ ; где  $\text{AH}_3$  – гидроксид алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ),  $\text{CK}$  – карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ),  $\text{CH}$  – гидроксид кальция ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ),  $\text{C}_3\text{AH}_6$  – трехкальциевый гидроалюминат ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{X}$  – гидроксид кальция ( $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

Fig. 1. X-ray patterns of  $\text{CaO}:\text{Al}(\text{OH})_3$  system а) before MCA, б) after MCA, в) after exposition in an exsiccator over 36% of  $\text{HCl}$ ; where  $\text{AH}_3$  – aluminum hydroxide ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ),  $\text{CK}$  – calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ),  $\text{CH}$  – calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ),  $\text{C}_3\text{AH}_6$  – tricalcium hydroaluminates ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{X}$  – calcium hydrochloride ( $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

Фаза карбоната кальция и гидроксида кальция, обнаруженные в образцах до и после МХА, образуются при взаимодействии с  $\text{CO}_2$  и

H<sub>2</sub>O воздуха по реакциям:



После МХА системы CaCO<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образования новых фаз не обнаружено. Поскольку оксид алюминия является рентгеноаморфным, то на дифрактограмме образца CaCO<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выявлена только фаза кальцита (рис. 2а, б).

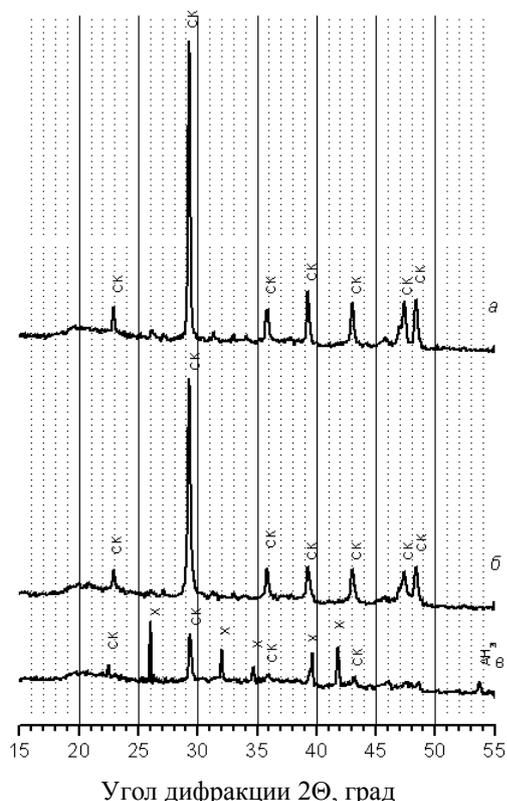


Рис. 2. Дифрактограммы образца CaCO<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> а) до МХА, б) после МХА, в) после выдержки в эксикаторе с 36% HCl; где AH<sub>3</sub> – гидроксид алюминия Al(OH)<sub>3</sub>, СК – карбонат кальция (CaCO<sub>3</sub>), X – гидроклорид кальция (CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)  
Fig. 2. X-ray patterns of CaCO<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system а) before MCA, б) after MCA, в) after exposition in an exsiccator over 36% HCl; where AH<sub>3</sub> – aluminum hydroxide (Al(OH)<sub>3</sub>), СК – calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>), X – calcium hydrochloride (CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)

После измельчения системы CaCO<sub>3</sub>:Al(OH)<sub>3</sub> также каких-либо новых фаз не обнаружено (рис. 3а, б).

На дифрактограммах системы CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 4а, б) видно, что после МХА образование новых фаз не происходит. Фаза гидроксида кальция, обнаруженная в первом и втором случаях, образуется при взаимодействии с H<sub>2</sub>O воздуха по реакции (IV), а фаза карбоната кальция — при взаимодействии с CO<sub>2</sub> воздуха по реакции (III).

Образование новой фазы в системе CaO:Al(OH)<sub>3</sub>, в первую очередь, связано с наличием гидроксильных групп у Al(OH)<sub>3</sub>. Эти группы образуют на поверхности кислотные бренстедов-

ские центры, которые обладают высокой реакционной способностью по отношению к щелочному компоненту. Таким образом, сочетание МХА и кислотно-основного взаимодействия позволяют увеличить эффективность твердофазных реакций [11].

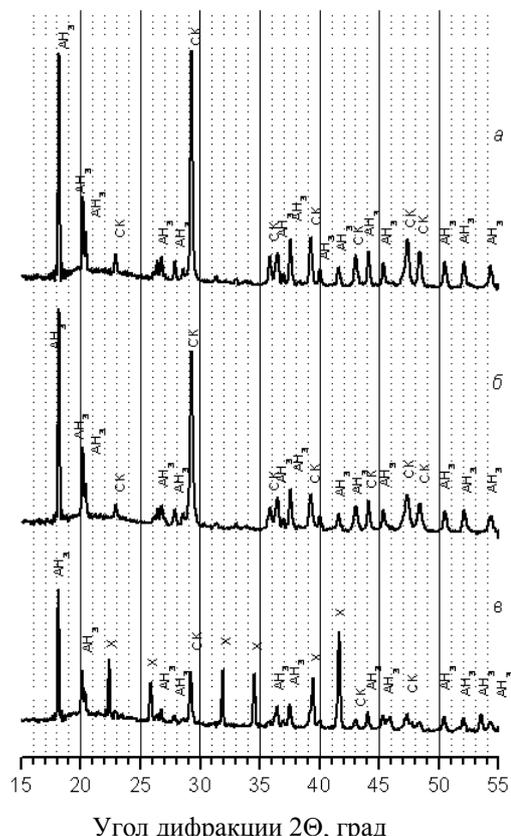
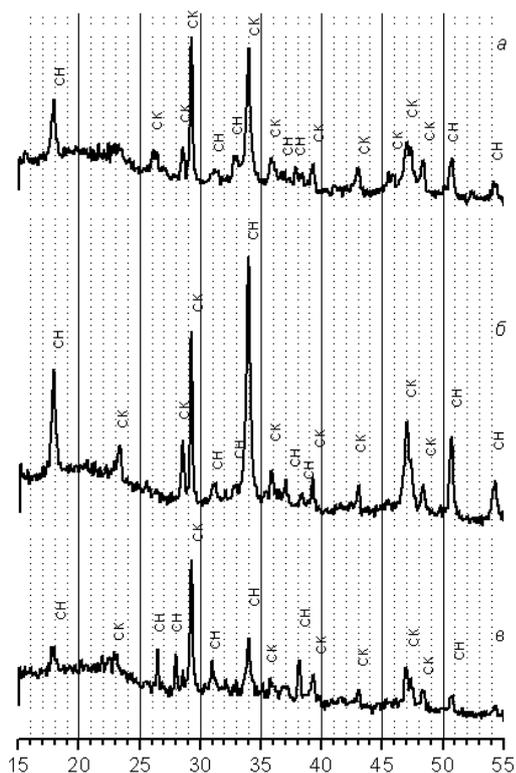


Рис. 3. Дифрактограммы образца CaCO<sub>3</sub>:Al(OH)<sub>3</sub> а) до МХА, б) после МХА, в) после выдержки в эксикаторе с 36% HCl; где AH<sub>3</sub> – гидроксид алюминия (Al(OH)<sub>3</sub>), СК – карбонат кальция (CaCO<sub>3</sub>), X – гидроклорид кальция (CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)  
Fig. 3. X-ray patterns of CaCO<sub>3</sub>:Al(OH)<sub>3</sub> system а) before MCA, б) after MCA, в) after exposition in an exsiccator over 36% HCl; where AH<sub>3</sub> – aluminum hydroxide (Al(OH)<sub>3</sub>), СК – calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>), X – calcium hydrochloride (CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)

Другой причиной более высокой химической активности системы CaO:Al(OH)<sub>3</sub> является более высокое содержание основных центров на поверхности CaO по сравнению с CaCO<sub>3</sub>. Это дает большую разность кислотно-основных свойств ингредиентов, на что указывалось в работе [9].

С целью проверки способности поглощать пары хлороводорода полученные образцы испытывали в статическом режиме в эксикаторах над 2% и 36% раствором соляной кислоты. Результаты испытаний представлены в таблице.

Высокой сорбционной емкостью по отношению к парам HCl обладает поглотитель на основе CaO:Al(OH)<sub>3</sub>. Можно предположить, что по-

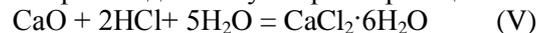


Угол дифракции 2Θ, град

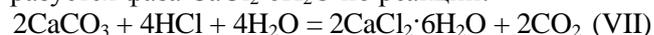
Рис. 4. Дифрактограммы образца CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> а) до МХА, б) после МХА, в) после выдержки в эксикаторе с 36% HCl; где СН – гидроксид кальция (Ca(OH)<sub>2</sub>), СК – карбонат кальция (CaCO<sub>3</sub>)

Fig. 4. X-ray patterns of CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system а) before MCA, б) after MCA, в) after exposition in an exsiccator over 36% HCl, where СН – calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>), СК – calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>)

лученное значение сорбционной емкости у образца 1 связано с образованием новой фазы (рис. 1б). Рентгенограмма (рис. 1в) показывает, что в образце, помещенном в эксикатор с концентрированной соляной кислотой, образуется фаза шестиводного хлорида кальция (CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Образование нового соединения происходит по суммарным реакциям:



Система CaCO<sub>3</sub>:Al(OH)<sub>3</sub> имеет большее изменение по массе, однако содержание хлорид-ионов в сорбенте незначительно (табл.). Вероятно, данная система более активно насыщается влагой, чем соединениями хлора. Рентгенограмма данного образца (рис. 3в) показывает, что в нем также образуется фаза CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O по реакции:



Максимальную механическую прочность показала система 4, однако она обладает малой сорбционной емкостью по отношению к хлороводороду. На рентгенограмме (рис. 2в) видно, что в образце, помещенном в эксикатор с концентрированной соляной кислотой, появляется фаза шестиводного хлорида кальция, которая образуется по реакции (V). Среди всех исследованных образцов система CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет наиболее низкий показатель хлороемкости. Кроме того, на рентгенограмме (рис. 4в) видно, что в данном образце, после выдержки в эксикаторе с концентрированной соляной кислотой, новых фаз не образуется.

Таблица

Характеристика сорбентов после выдержки в эксикаторах над растворами HCl  
Table. Characteristics of sorbents after exposition in an exsiccator over HCl solutions

№ п/п	Образец	Парциальное давление паров HCl над 2%-м раствором соляной кислоты 4,4·10 <sup>-5</sup> мм рт. ст.			Парциальное давление паров HCl над 36%-ным раствором соляной кислоты 0,14 мм рт. ст.	
		Прочность, МПа	Увеличение массы, %	Содержание Cl, мг/г сорбента	Увеличение массы, %	Содержание Cl, мг/г сорбента
1	CaO:Al(OH) <sub>3</sub>	1,8	7,36	0,59	42,14	218
2	CaCO <sub>3</sub> :Al(OH) <sub>3</sub>	1,1	13,85	—	47,09	148
3	CaO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9	7,12	0,22	29,11	84
4	CaCO <sub>3</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1	4,39	0,41	32,29	112

Для работы поглотителя в промышленных условиях необходимо, чтобы его механическая прочность была не ниже 1,5 МПа, а сорбционная емкость по HCl не ниже 17%. В нашем случае, данным требованиям соответствует система, полученная из механоактивированной смеси CaO:Al(OH)<sub>3</sub>.

#### ВЫВОДЫ

Показано, что после МХА образование новой фазы (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) происходит только в

системе CaO:Al(OH)<sub>3</sub>, что связано с наличием на поверхности гидроксида алюминия кислотных брэнстедовских центров, образованных OH-группами, и большой разностью кислотно-основных свойств между компонентами смеси.

Наиболее эффективным сорбентом для очистки отходящих технологических газов от хлороводорода является алюмокальциевый поглотитель с компонентным составом CaO:Al(OH)<sub>3</sub>. Его преимущества заключаются в высокой сорб-

ционной емкости по отношению к парам хлороводорода и достаточной механической прочности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шаламов А.В., Рымкевич Д.А., Леханов Ф.В., Белкин А.В., Мамаев В.С. Патент РФ № 2095130.1997; Shalamov A.V., Rymkevich D.A., Lekhanov F.V., Belkin A.V., Mamaev V.S. RF Pat. N 2095130.1997 (in Russian).
2. Трапезников Ю.Ф., Кудрявский Ю.П., Агалаков В.В., Пенский А.В. Патент РФ № 2141371.1999; Trapeznikov Yu.F., Kudryavskiy Yu.P., Agalakov V.V., Penskiy A.V. RF Pat. N 2141371.1999 (in Russian).
3. Ганз С.Н. Очистка промышленных газов М.: Проминь. 1977. 115. с.; Ganz S.N. Purification of industrial gases M.: Promin. 1977. 115. p. (in Russian).
4. Рабинович Г.Л., Жарков Б.Б., Запругалов Ю.Б., Голубев А.Б., Левин О.В. Патент РФ № 2211085.2003; Rabinovich G.L., Zharkov B.B., Zaprugalov Yu.B., Golubev A.B., Levin O.V. RF Pat. N 2211085.2003 (in Russian).
5. Кременецкий А.А., Шагерман Ф.И., Александрова В.А. Патент РФ № 2144841.2000; Kremenetskiy A.A., Shaderman F.I., Aleksandrova V.A. RF Pat. N 2144841.2000 (in Russian).
6. Гребенев Л.Д. Патент РФ № 2047329.19924 Grebenev L.D. RF Pat. N 2047329.1992 (in Russian).
7. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю., Сазанова Т.В., Кочетков С.П. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. Вып. 1. С. 100 – 104; I'in A.P., Prokof'ev V.Yu., Sazanova T.V., Kochetkov S.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1997. V. 70. N 1. P. 100 – 104 (in Russian).
8. Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Кочетков С.П. // Химическая технология. 2002. № 11. С. 4 – 8; Prokof'ev V. Yu., I'in A.P., Kochetkov S.P. // Khim. tekhnologiya. 2002. N 11. P. 4 – 8 (in Russian).
9. Прокофьев В.Ю., Сазанова Т.В., Ильин А.П. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 9. С. 1076 – 1081; Prokof'ev V. Yu., I'in A.P., Sazanova T.V. // Inorganic Materials. 2000. V. 36. N 9. P. 899 – 903.
10. Прокофьев В.Ю., Сазанова Т.В., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 3. С. 115 – 119; Prokof'ev V. Yu., Sazanova T.V., I'in A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 3. P. 115 – 119 (in Russian).
11. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft mechanochemical synthesis: A Basis for New Chemical Technologies. N.Y.: Kluwer Academic Publishers, 2002. 220 p.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,  
кафедра технологии неорганических веществ

УДК 658.567.1:621.002:62-404.9

Н.А. Соколова, А.В. Шевелев, В.М. Макаров

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МАГНИТНО-ТВЕРДЫХ ФЕРРИТОВ ИЗ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

(Ярославский государственный технический университет)  
e-mail: shevelev\_art29@mail.ru, sokolovana@ystu.ru, makarovvm@ystu.ru

*Представлены результаты исследования факторов, способствующих синтезу магнито-твердых ферритов из гальваношлама различного состава и  $\text{BaCO}_3$  – отходов регенерации электролитов щелочных аккумуляторов.*

**Ключевые слова:** гальваношламы, феррит бария, магнитно-твердые материалы

Для исследования был выбран ряд гальваношламов (ГШ), образующихся при электрокоагуляционной очистке сточных вод с характерным составом, приведенным в табл. 1. В них гидроксид железа является основным компонентом.

Образцы ферритов Ва изготавливались по керамической технологии двумя методами – порошковым и гидротермальным. В качестве железосодержащего компонента применялись гальваношламы – осадки после электрокоагуляционной очистки сточных вод, реактивный оксид железа, электрогенерированный гидроксид железа. Гальваношламы предварительно подвергались обезвоживанию, а затем промывке от водорастворимых

Таблица 1  
Химический состав гальваношламов  
Table 1. Chemical composition of electroplating sludge

Наименование показателей	1	2	3	4	5
Железо в пересчете на $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	40,9	50,3	76,0	56,4	51,7
Никель ( $\text{Ni}^{2+}$ ), %	0,04	2,4	0,89	0,03	0,2
Медь ( $\text{Cu}^{2+}$ ), %	0,14	0,52	0,05	0,33	0,47
Хром ( $\text{Cr}^{3+}$ ), %	3,8	3,0	4,2	1,7	1,9
Цинк ( $\text{Zn}^{2+}$ ), %	7,5	7,3	0,2	0,9	7,8
Кальций в пересчете на $\text{CaO}$ , %	-	2,0	-	2,9	3,0

солей. Модификацию полученных ферритов бария солями Mn и Co проводили согласно известным

методикам [1, 2]. Исследования магнитных характеристик образцов проводились на вибрационном магнитометре.

Из ГШ №1 (табл. 1) синтез проходил следующим образом: высушенный ГШ смешан (в соотношении  $\text{BaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=1:6$  (мольн.)) в течение 5 мин в лабораторном гомогенизаторе с порошкообразным  $\text{BaCO}_3$ , и с порошком  $\text{BaO}$ .

Было изучено влияние степени агрегирования частиц исходных компонентов на магнитные характеристики получаемых ферритовых материалов. ГШ №2 и  $\text{BaCO}_3$  смешивали в виде суспензии в порошке, просеянном через сито со стороной ячейки 75 мкм. [3]. Как видно из табл. 2, при смешении исходных материалов в виде суспензии магнитные характеристики синтезированных ферритов существенно выше, чем в случае применения порошкового способа смешения.

Таблица 2

Магнитные характеристики образцов, полученных при различных технологиях смешения  
Table 2. Magnetic characteristics of samples obtained at different mixing technologies

Метод приготовления	Магнитные характеристики	Температура прокаливания, °С	
		1000–1100	
Смешение компонентов в порошкообразном состоянии	Коэрцитивная сила $H_c$ , кА/м	10,19	13
	Остаточная намагниченность $B_r$ , Тл	0,013	0,08
Смешение компонентов в суспензии	Коэрцитивная сила $H_c$ , кА/м	19,4	27,2
	Остаточная намагниченность $B_r$ , Тл	0,067	0,22

Сравнивали свойства магнитотвердых материалов (МТМ), полученных из ГШ № 4 при различных температурах прокаливания (900 – 1200°С с интервалом 50°С) и температура 1100°С была выбрана как оптимальная для дальнейшего синтеза ферритов бария.

Было изучено влияние концентрации  $\text{BaO}$  в шихте на магнитные свойства получаемых ферритов бария из ГШ № 4. Содержание  $\text{BaO}$  в шихте меньше 5 и больше 10 % по массе приводит к значительному ухудшению магнитных свойств. Оптимальным является интервал концентраций  $\text{BaO}$  в шихте, равный 5-6 % по массе. Таким образом, несмотря на возможные конкурирующие процессы, происходящие в ГШ при термообработке, реакции соединений железа с барийсодержащим компонентом протекают с образованием гексаферрита бария при соотношении  $\text{BaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=1:5,5$  (% по массе).

В случае синтеза МТМ с использованием ГШ № 3 исходные компоненты смешивались в ук-

занном соотношении в виде суспензии при перемешивании в лабораторном гомогенизаторе в течение 5 мин. Далее композиция высушивалась и подвергалась сначала предварительному прокаливанию в муфельной печи при температуре 800°С в течение 1 ч, затем при температуре 1200°С. Для определения оптимального времени прокаливания была исследована кинетика процесса ферритизации.

Следует отметить, что наилучшие магнитные свойства имеют МТМ, полученные с использованием ГШ с наибольшим процентным содержанием железа в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Состав полученных образцов МТМ определяли методом пламенной спектрофотометрии на приборе ASS-3 фирмы Карл Цейс Йена. Результаты анализа:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 80 %,  $\text{BaO}$  – 12 %,  $\text{Sr}_2\text{O}_3$  – 6,33 %,  $\text{NiO}$  – 1,13 %,  $\text{ZnO}$  – 0,22 %,  $\text{CuO}$  – 0,06 %.

Таблица 3

Магнитные характеристики МТМ, модифицированных солями марганца и кобальта  
Table 3. Magnetic properties of magnetic-hard materials modified with salts of manganese and cobalt

МТМ	$H_c$ , кА/м	$B_r$ , Тл
1. Реактивные ("х.ч.") $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3$	360	0,15
без модификаторов		
С модификаторами		
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,2 %	395	0,15
0,5 %	398	0,16
0,8 %	460	0,17
1,0 %	400	0,16
1,2 %	390	0,15
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,05 %	460	0,17
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,05%	460	0,17
0,08 %	420	0,16
0,10 %	440	0,16
0,12 %	460	0,17
0,15 %	400	0,16
2. ГШ № 1 + $\text{BaCO}_3$		
без модификаторов	14	0,032
С модификаторами		
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,2 %	15	0,032
0,5 %	15	0,032
0,8 %	16	0,038
1,0 %	15	0,032
1,2 %	15	0,032
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,05 %	15	0,034
0,08 %	15	0,034
0,10 %	15	0,034
0,12 %	16	0,042
0,15 %	15	0,034

Магнитные характеристики МТМ, модифицированных солями марганца и кобальта, представлены в табл. 3. ГШ № 1 был выбран в качестве объекта исследования, поскольку МТМ на его основе имели самые низкие показатели.

Как видно из данных табл. 3, наблюдается значительный эффект модификации для ферритов

бария, полученных с использованием чистых реактивов. А для МТМ, полученных из ГШ № 1 он незначителен. По-видимому, это объясняется тем, что присутствующие в ГШ нежелезосодержащие примеси образуют ферриты более активно, чем ВаО и модифицирующие добавки [1].

Значения магнитных свойств ферритов бария (МТМ), синтезированных с использованием гальваношламов (ГШ № 1-5), колеблются в определенных пределах, причем самые высокие значения – у ферритов бария из ГШ № 3 с наибольшим содержанием соединений железа, а наименьшее – у феррита бария из ГШ № 1.

Для того, чтобы определить характер зависимости магнитных характеристик, получаемых МТМ от количества железосодержащего компонента (в пересчете на  $Fe_2O_3$ ), были получены образцы МТМ при одинаковых параметрах процесса синтеза, а именно: смешение в суспензии в соотношении ВаО: $Fe_2O_3$ =1:5,5 (% по массе); барийсодержащее сырье – ВаСО<sub>3</sub> реактив ("х.ч."); сушка шихты и ее предварительное прокаливание при 800°C 1 час, окончательный обжиг – при температуре 1100°C в течение 4 ч. Магнитные свойства полученных МТМ представлены в табл. 4.

Таблица 4

Магнитные свойства МТМ

Table 4. The magnetic characteristics of magnetically hard materials

C <sub>Fe</sub> , %	Исходное сырье	H <sub>c</sub> , кА/м	B <sub>r</sub> , Тл
40,9	Г Ш № 1	12	0,050
50,3	Г Ш № 2	49,5	0,080
51,7	ГШ № 5	82	0,093
56,4	ГШ № 4	115	0,107
76,0	Г Ш № 3	188	0,160
85,8	ЭК*	250	0,170
100	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **	370	0,200

Примечание: \* электрогенерированный коагулянт; \*\* реактив

Note: \* electro recovered coagulant, \*\* reagent

Как видно из данных табл. 4, при содержании  $Fe_2O_3$  в исходном железосодержащем сырье менее 55 % ферриты имеют низкие показатели. Поэтому в дальнейшем для синтеза магнитно-твердых ферритов рекомендуется применять гальваношлам с содержанием  $Fe_2O_3$  не менее 55 %, образующийся при электрокоагуляционной очистке сточных вод гальванических цехов и электроразмерной обработки стальных дверей.

Таким образом, в ходе работы определены оптимальные параметры процесса получения МТМ на основе гальваношламов: содержание  $Fe_2O_3$  в ГШ – не менее 55 %, смешение в соотно-

шении ВаО: $Fe_2O_3$ =1:5,5 (% по массе) в суспензии, барийсодержащее сырье – ВаСО<sub>3</sub> (реактив или отход регенерации щелочных электролитов аккумуляторных батарей), температура синтеза – 1100°C, время синтеза – 4 ч.

При увеличении содержания в гальваношламе  $Fe_2O_3$  до 76% и выше удается значительно приблизиться к величине остаточной намагниченности феррита бария из реактивного сырья как основного показателя магнитно-твердых материалов, но в отдельных случаях и превысить ее при значительно меньшей коэрцитивной силе.

Смешение отходов – гальваношлама и карбоната бария в пастообразном состоянии, в котором они поступают на переработку, позволяет резко увеличить остаточную намагниченность по сравнению со смешением в порошкообразном состоянии.

Следует подчеркнуть, что в результате высокотемпературного взаимодействия ГШ с ВаСО<sub>3</sub> образуются магнитно-твердые ферриты, а ионы тяжелых металлов, входящих в состав исходных ГШ, внедряются в их кристаллическую решетку, так как одной из важных особенностей шпинельных систем является легкость образования между ними твердых растворов замещения, обусловленная сходством параметров решеток различных шпинелей кубической системы [4]. В связи с этим, при попадании использованных МТМ в окружающую среду, токсическое действие и класс опасности ТМ будут снижены по сравнению с исходными гидроксидами на один класс [5]. Это приведет к снижению ущерба окружающей среде от ТМ, а использование полученных МТМ – к экономии исчерпаемых природных ресурсов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1258629(51) СССР В 22 F 9/16, H 01 F 1/100; SU inventors certificate В 22 F 9/16, H 01 F 1/100. (in Russian).
2. **Yoi Wei, Lu Huai Xian** // Acta Phys. Sin. 1986. 35. N 9. P. 1223 – 1226.
3. **Макаров В.М., Индейкин Е.А., Петрухно Л.А.** // Тез. докл. XII международная конференция по постоянным магнитам: М.: МАГО. 1997. С. 130-131; **Makarov V.M., Indeykin E.A., Petrukhno L.A.** // Theses of presentation of XII Int. Conf. on permanent magnets. M.: MAGO. 1997. P. 130-131 (in Russian).
4. **Будников П.П., Гинстлинг А.М.** Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат. 1971. С. 325; **Budnikov P.P., Ginstling A.M.** Reactions in mixtures of solid substances. M.: Stroyizdat. 1971. P. 325 (in Russian).
5. **Макаров В.М., Юсова А.П., Якунина Г.В.** // Тез. докл. науч.-техн. конф. Харьков. 1986. С. 718 – 722; **Makarov V.M., Yusova A.P., Yakunina G.V.** // Theses of presentations. Kharkov. 1986. P. 718-722 (in Russian).

М.Г. Донцов, Е.В. Кузьмичева\*, В.И. Парфенюк\*

## СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ VT1-0 ДО И ПОСЛЕ ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ

(Ивановский государственный химико-технологический университет,

\*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

e-mail: maxdon79@yandex.ru

*Методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии исследован состав поверхностных слоев, формирующихся при химическом полировании титана VT1-0. Показано, что пленка после химического полирования сохраняет аморфность, а в ее состав входит некоторое количество компонентов раствора и продуктов коррозии.*

**Ключевые слова:** химическое полирование, титан, поверхностные пленки, оксид титана

### ВВЕДЕНИЕ

Химическое или электрохимическое полирование металлов находит широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве финишной обработки или подготовительной перед нанесением различных покрытий. В процессе обработки происходит сглаживание поверхности и повышение ее отражательной способности. В ряде случаев, кроме качественных показателей, к изделиям предъявляются определенные требования по химическому составу поверхностных слоев, например, при производстве суставных протезов и протезов сердечных клапанов. Однако большинство работ [1-5] посвящено изучению состава поверхностных пленок, сформированных при оксидировании или электрохимическом полировании. После химического полирования металлов исследовались только электрофизические свойства поверхности [6, 7]. Поэтому определение состава поверхностных твердофазных пленок на титане, образующихся после химического полирования, представляет большой теоретический и практический интерес.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовался титан марки VT1-0. Химическое полирование титана проводилось в растворе, содержащем кислый фтористый аммоний 1,4М  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  и солянокислый гидроксилламин 2,8М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  при температуре 80°C [8, 9].

Для изучения поверхностных пленок использовали методы рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии (ИКС).

Дифрактограммы были получены с помощью дифрактометра ДРОН-2, снабженного рентгеновской трубкой с медным анодом, в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda=0,154$  нм) при сканировании брэг-

говского угла со скоростью 1 град/мин. Условия съемки:  $U=40$  кВ,  $I=20$  мА, интервал углов 2 $\theta$ -56°. Дифракционные спектры выводились на сопряженную с дифрактометром ЭВМ и обрабатывались с помощью специально составленных программ. Межплоскостные расстояния, полученные из анализа рентгенограмм исследуемых веществ, сопоставляли со справочными данными базы рентгенографических данных PDF (Powder Diffraction File) объединенного комитета стандартов – JCPDS (Join Committee on Powder Diffraction Standards).

В ходе экспериментов ИКС анализу подвергались образцы, представляющие собой соскоб вещества с поверхности металлического титана, а также образец порошкообразного  $\text{TiO}_2$ . Исследуемые образцы тщательно измельчались в агатовой ступке и смешивались с порошком KBr, после чего из смеси прессованием были сформированы таблетки. ИК спектры соединений были записаны на приборе Bruker Vertex 80 в области волновых чисел 7500-350  $\text{cm}^{-1}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа, позволяющего определить фазовый состав кристаллических веществ [10], было установлено, что пассивные пленки на поверхности титана аморфны как до, так и после химического полирования (рис. 1).

В естественных условиях на поверхности титана всегда присутствует защитная пленка, состоящая из оксидов титана, преимущественно, в аморфной фазе [11]. Повышение температуры и действие компонентов в растворе при химическом полировании должно способствовать изменению состава и структуры поверхностного слоя. Однако, судя по рис. 1, новых кристаллических фаз в процессе полировки не образуется, происходит

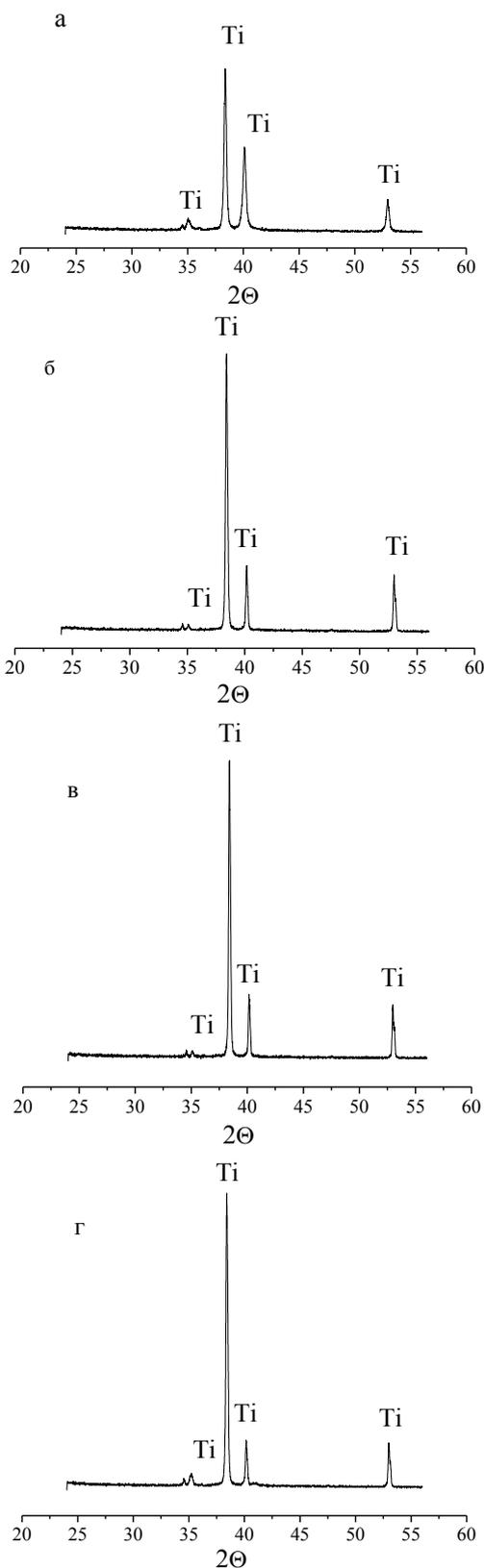


Рис. 1. Дифрактограммы титановых образцов до (а) и после обработки в растворах при 80°C в течение 2 мин: б) 1,4 М NH<sub>4</sub>F·HF, 2,8М NH<sub>2</sub>OH·HCl; в) 1,4М NH<sub>4</sub>F·HF; г) 2,8М NH<sub>2</sub>OH·HCl

Fig. 1. The X ray diffraction patterns of titanium samples before (a) and after processing in solutions at 80 °C during 2 min: б) 1.4 M NH<sub>4</sub>F·HF, 2.8 M NH<sub>2</sub>OH·HCl; в) 1.4 M NH<sub>4</sub>F·HF; г) 2.8 M NH<sub>2</sub>OH·HCl

лишь небольшое изменение интенсивностей дифракционных пиков, что, вероятно, связано с изменением шероховатости обработанной поверхности титана или ее структурной дефектности. На дифрактограммах, независимо от состава раствора (рис. 1б, в, г), четко прослеживаются только рефлексы, соответствующие фазе Ti, и диффузионные гало от аморфной фазы.

Это позволяет сделать вывод, что, как при химическом окислении [12, 13], так и при химическом полировании на поверхности титана формируется пленка аморфной структуры, точный фазовый состав которой определить методом рентгенофазового анализа не представляется возможным. Однако данные фотоэлектрополяризационных измерений [6,8] показывают, что титан после обработки покрыт пассивной пленкой с электронным типом проводимости, имеющей оксидную или оксидно-солевою природу.

Для идентификации химического состава веществ широко применяется ИК-спектроскопия [14,15]. При этом основополагающим является тот факт, что в спектре вещества при отщеплении определенной функциональной группы интенсивность полосы поглощения, относящейся к данной группе, или уменьшается, по сравнению с исходной, или полоса исчезает совсем.

Как известно из литературных данных [16], полосы поглощения, соответствующие связям Me-O для титана, лежат в коротковолновой области ИК спектра, поэтому внимание было обращено на интервал волновых чисел от 350 до 2000 см<sup>-1</sup> (рис. 2).

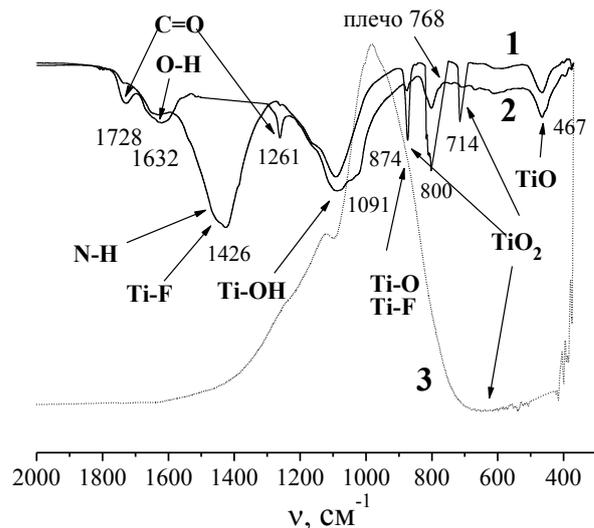


Рис. 2. ИК спектры: 1 – поверхности титана после химического полирования; 2 – воздушно-окисленной поверхности титана; 3 – диоксида титана в структуре анатаза

Fig. 2. IR-spectra: 1 – the titanium surface after chemical polishing; 2 – air-oxidized titanium surface; 3 – the structure of the titanium dioxide in anatase from

Судя по рис. 2, в спектре образца, соответствующего поверхности титана после полирования, присутствуют следующие полосы: 1632, 1426, 1091, 874, 800, 714, 467  $\text{см}^{-1}$ . Известно [17, 18], что для колебаний Ti(VI)-O-связей в сложных кристаллических соединениях характерно поглощение в области 500-600  $\text{см}^{-1}$ , а в оксидах 600-750  $\text{см}^{-1}$ . На рис. 2 в этих интервалах волновых чисел находится один пик поглощения небольшой интенсивности, соответствующий 714  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2, кр. 1), причем в спектре образца, соответствующего воздушноокисленной поверхности титана, он отсутствует (рис. 2, кр. 2). Согласно [19, 20], полосы поглощения в области от 950 до 800  $\text{см}^{-1}$  принадлежат колебаниям Ti-O-Ti-связей. Интенсивность полосы на 800  $\text{см}^{-1}$  в спектре образца поверхности химически полированного титана выше, чем в спектре образца поверхности после окисления в атмосфере воздуха, что, вероятно, свидетельствует об увеличении аморфности оксида.

Полоса 467  $\text{см}^{-1}$  характеризует валентные колебания связи Ti-O [21, 22]. Судя по интенсивности поглощения, соответствующий оксид в равной степени присутствует на поверхности титана как до, так и после полирования.

Появление острого пика поглощения на 874  $\text{см}^{-1}$  в спектре образца, полученного с поверхности полированного титана, свидетельствует о формировании в процессе обработки кристаллического диоксида титана со структурой анатаза (рис. 2, кр. 1). Поскольку интенсивность этого максимума, по сравнению с соответствующим пиком в спектре эталонного TiO<sub>2</sub>-анатаза (рис. 2, кр. 3), невелика, можно полагать, что его содержание в поверхностной твердофазной пленке очень низкое. Этот пик поглощения может быть также отнесен и к колебаниям связи Ti-O при комбинации решетки из Ti-O и Ti-F, что, согласно [15], соответствует  $\approx 870\text{-}920 \text{ см}^{-1}$ . Наличие оксифторидных комплексов титана в поверхностной пленке, вполне ожидаемо, поскольку обработка проводится в растворе с достаточно высокой концентрацией фторид-ионов, принимающих активное участие в процессе растворения металла. Вероятно, образование труднорастворимых оксифторидных комплексов на поверхности титана в результате взаимодействия ионов F<sup>-</sup> с окисной пленкой в процессе полирования происходит в небольших количествах.

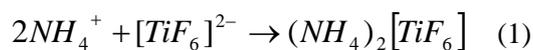
В работе [23] указано, что колебания связей Ti-OH наблюдаются при  $\approx 1100 \text{ см}^{-1}$ , а Ti-O в титан-кислородных октаэдрах – в диапазоне 1000-400  $\text{см}^{-1}$ . Наличие в спектре полосы, соответствующей колебаниям титан-гидроксильных связей (1091  $\text{см}^{-1}$ ), и невысокая относительная интенсив-

ность колебаний Ti-O в диапазоне 1000-400  $\text{см}^{-1}$  говорят о том, что оксид титана в поверхностной пленке содержится в аморфном или частично гидратированном виде. Особенность спектра аморфного диоксида титана, по сравнению со спектром кристаллического TiO<sub>2</sub> структуры анатаза или рутила – присутствие плеча 768  $\text{см}^{-1}$ , обусловленного симметричными валентными колебаниями связей Ti-O тетраэдра TiO<sub>4</sub> [18, 24]. В работе [25] также указывалось, что широкая низкоинтенсивная полоса поглощения в диапазоне 700-1000  $\text{см}^{-1}$  соответствует аморфному диоксиду титана. В ИК спектре кристаллического диоксида титана (рис. 2, кр. 3) присутствует одна широкая сильно интенсивная полоса поглощения в области 900-400  $\text{см}^{-1}$  с максимумом поглощения  $\approx 496 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связей Ti-O [18].

Полоса 1632  $\text{см}^{-1}$ , так же как и 1091  $\text{см}^{-1}$ , соответствует деформационным колебаниям молекул адсорбированной воды. Диоксид титана способен прочно удерживать адсорбированную воду вследствие наличия координационно-ненасыщенных поверхностных атомов Ti<sup>+4</sup> [17]. В спектре образца поверхности химически полированного титана (рис. 2, кр. 1) снижается интенсивность колебаний связей O-H, что указывает на уменьшение количества адсорбированных молекул воды и свидетельствует о поверхностном сглаживании.

Присутствие в спектре образца, соответствующего поверхности титана до полировки, полос на 1728  $\text{см}^{-1}$  и 1261  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащих колебаниям связи C=O [18], говорит о наличии CO<sub>2</sub> на поверхности металла, вероятно, вследствие адсорбции из окружающего воздуха. В процессе химического полирования происходит удаление углекислого газа с поверхности титана, о чем свидетельствует отсутствие характерной полосы в спектре твердофазной пленки.

В максимуме поглощения на 1426  $\text{см}^{-1}$  в спектрах, соответствующих поверхности титана после полирования, наблюдается площадка, которая может быть обусловлена наложением пика 1400  $\text{см}^{-1}$ , характерного для колебаний ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [18]. Ионы аммония, находящиеся в растворе полирования, могут образовывать с гексафтортитан-ионами комплексные соединения, например, по реакции (1), которые могут входить в состав поверхностной пленки.



В этой области спектра возможно также наложение полосы поглощения при 1354  $\text{см}^{-1}$ , характерной для соединения TiF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, которая может быть отнесена к колебаниям связи Ti-F [15].

Таким образом, результаты анализа ИК спектров показывают, что на естественной воздушно-окисленной поверхности титана присутствует аморфная гидроксидно-оксидная пленка с небольшим содержанием адсорбированного углекислого газа. В процессе химического полирования происходит частичная кристаллизация оксида, но в целом, высокая степень аморфности поверхностной пленки сохраняется, что согласуется с данными рентгенофазового анализа. Кроме того, в состав пленки, вероятно, входят гидратированные фториды и оксифториды титана и некоторое количество фтортитанатов аммония. Обработка также способствует удалению  $\text{CO}_2$  и снижению количества молекул воды в пленке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Тарасенко Ю.П., Романов И.Г., Чмыхов А.А., Царева И.Н.** // Физика и химия обработки материалов. 1998. № 4. С. 49-52;  
**Tarasenko Yu.P., Romanov I.G., Chmykhov A.A., Tsareva I.N.** // *Physika i Khimiya Obrabotki Materialov*. 1998. N 4. P. 49-52 (in Russian).
2. **Федорова Е.А., Сучков А.И., Царева И.Н., Флёров В.Н.** // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 1. С. 63-67;  
**Fedorova E.A., Suchkov A.I., Tsareva I.N., Flerov V.N.** // *Physika i Khimiya Obrabotki Materialov*. 2000. N 1. P. 63-67 (in Russian).
3. **Федорова Е.А.** // Гальванотехника и обработка поверхности. 2001. Т. 9. № 1. С. 41-46;  
**Fedorova E.A.** // *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*. 2001. V. 9. N 1. P. 41-46 (in Russian).
4. **Федорова Е.А.** // Физика и химия обработки материалов. 2001. № 2. С. 101-104;  
**Fedorova E.A.** // *Physika i Khimiya Obrabotki Materialov*. 2001. N 2. P. 101-104 (in Russian).
5. **Камкин А.Н., Давыдов А.Д.** // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 2. С. 157-161;  
**Kamkin A.N., Davydov A.D.** // *Zashchita Metallov*. 1999. V. 35. N 2. P. 157-161 (in Russian).
6. **Догаджина Е.В., Донцов М.Г., Парфенюк В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 72-75;  
**Dogadkina E.V., Dontsov M.G., Parfenyuk V.I.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 4. P. 72-75 (in Russian).
7. **Донцов М.Г., Балмасов А.В., Семенова Н.В.** // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 54-58;  
**Dontsov M.G., Balmasov A.V., Semenova N.V.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 12. P. 54-58 (in Russian).
8. **Невский О.И., Бурков В.М., Гришина Е.П., Гаврилова Е.Л., Балмасов А.В., Носков А.В., Донцов М.Г.** Электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов. Проблемы теории и практики. Иваново: ИГХТУ. 2006. 282 с.;  
**Nevsky O.I., Burkov V.M., Grishina E.P., Gavrilova E.L., Balmasov A.V., Noskov A.V., Dontsov M.G.** *Electrochemical machining of metals and alloys. Theory and practice*. Ivanovo: ISUCT. 2006. 282 p. (in Russian).
9. **Догаджина Е.В., Донцов М.Г., Парфенюк В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 65-68;  
**Dogadkina E.V., Dontsov M.G., Parfenyuk V.I.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 3. P. 65-68 (in Russian).
10. **Ковба Л.М., Трунов В.К.** Рентгенофазовый анализ. 2-е изд. доп. и пер. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1976. 232 с.;  
**Kovba L.M., Trunov V.K.** *X-ray analysis*. 2 ed. M: Mosk. Univ. 1976. 232 p. (in Russian).
11. **Киндяков П.С.** Химия редких и рассеянных элементов. /Под ред. К.А. Большакова. М.: Высш. Школа. 1965. Т. 1. 180 с.;  
**Kindyakov P.S.** *Chemistry of rare and trace elements*. / Ed. K.A. Bolshakov. M.: Vyssh. Shkola. 1965. V. 1. 180 p. (in Russian).
12. **Yi J.-H., Bernard C., Variola F., Zalzal S.F., Wuest J.D., Rosei F., Nanci A.** // *Journal of Surface Science*. 2006. V. 600. N 19. P. 4613-4621.
13. **Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Sergienko V.I.** // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2006. V. 42. N 3. P. 197-211.
14. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. 590 с.;  
**Bellami L.** *The infrared spectra of complex molecules*. M: Izd. inostr. lit. 1963. 590 p. (in Russian).
15. **Накамото К.** ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.;  
**Nakamoto K.** *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. M.: Mir. 1991. 536 p. (in Russian).
16. **Smith A.L.** The coblenz society desk book of infrared spectra in carver, C.D., editor, The coblenz society desk book of infrared spectra, Second edition, The Coblenz Society: Kirkwood. MO. 1982. P. 1-24.
17. **Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D.Wu, Y. Sun, W. Hu, F.** // *J. Solid State Chem*. 2005. V.178. N 5. P. 1395-1405.
18. **Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С.** Колебательные спектры неорганических соединений: монография. Новосибирск: Наука. 1981. 145 с.;  
**Yurchenko E.N., Kustova G.N., Batsanov S.S.** *Vibrational spectra of inorganic compounds: monograph*. Novosibirsk: Nauka. 1981. 145 p. (in Russian).
19. **J. Liu, W. Wang, H. Yu, Z. Wu, J. Peng, Y. Cao.** // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2008. V. 92. N 11. P. 1403-1409.
20. **Castellano F. N., Stipkala J. M., Friedman L. A., Meyer G. L.** // *Chemistry of Materials*. 1994. V. 6. N 11. P. 2123-2129.
21. **Musić S., Gotić M., Ivanda M., Popović S., Turković A., Trojko R., Sekulić A., Furić K.** // *Materials Science and Engineering*. 1997. V. 47. N 1. P. 33-40.
22. **Phillippi C. M., Lyon S. R.** // *Phys. Rev*. 1971. V. 3. N 6. P. 2086-2087.
23. **Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д.** // *Российские Нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 5. С. 78-82;  
**Buldaikov D.A., Petukhov D.I., Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D.** // *Russian Nanotechnology*. 2009. V. 4. N 5. P. 78-82 (in Russian).
24. **Lenza R.F.S., Vasconcelos W.L.** // *Mater. Res*. 2002. V. 5. N 4. P. 497-502.
25. **Алехин А.П., Бoleyko Г.М., Гудкова С.А., Маркеев А.М., Сигарев А.А., Токнова В.Ф., Кириленко А.Г., Лапшин Р.В., Козлов Е.Н., Тетюхин Д.В.** // *Российские Нанотехнологии*. 2010. Т. 5. № 9. С. 128-136;  
**Alekhin A.P., Boleiyko G.M., Gudkova S.A., Markeev A.M., Sigarev A.A., Toknova V.F., Kirilenko A.G., Lapshin R.V., Kozlov E.N., Tetyukhin D.V.** // *Russian Nanotechnology*. 2010. T. 5. N 9. P. 128-136. (in Russian).

Кафедра электротехники

Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин, А.В. Балмасов

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ ИЗ ОКСАЛАТНЫХ И ПИРОФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: ruslanfelix@yandex.ru

*Исследованы процессы электроосаждения сплава цинк-никель из оксалатных и пирофосфатных электролитов. Показана возможность получения доброкачественных электролитических покрытий при плотности тока от 0.5 до 5 А/дм<sup>2</sup>.*

**Ключевые слова:** электроосаждение, электролиты, бинарные сплавы, цинк, никель, коррозия

Электроосаждение цинковых покрытий является самым распространенным процессом в гальванотехнике. В последнее время для улучшения эксплуатационных свойств цинковых покрытий все чаще осуществляют осаждение сплавов цинка с металлами группы железа и некоторыми другими, например, хромом, молибденом, оловом. Электролитические покрытия сплавами цинка с одним или несколькими металлами обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем покрытия чистым цинком [1].

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения сплавов цинк-никель оксалатных и пирофосфатного электролитов, состав которых приведен в таблице.

Растворы электролитов готовили из реактивов марки "ч." и "ч.д.а." на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Электроосаждение проводили в ячейке из органического стекла объемом 120 мл при 20°C. Температуру растворов поддерживали с точностью ±0.5°C термостатом УТУ-2. В качестве катодов использовали образцы из стали 08КП. Подготовка образцов включала обезжиривание в растворе, содержащем 20 г/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O, 20 г/л Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, 2 г/л ОС-20, при температуре 60-65°C (15 мин) и активирование в 5% растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с промежуточными промывками. Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом, соответственно, согласно ГОСТу 9.301-86 и ГОСТу 9.302-88. Толщина цинк-никелевого покрытия составляла 9 мкм. Состав покрытия определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии [2]. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1, в качестве датчика потенциала использовали программатор ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом режиме. Электродом сравнения служил

насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, вспомогательным – платиновый. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно водородного электрода. Выход по току рассчитывали по методике [3]. Рассеивающую способность электролитов определяли по методу Херинга и Блюма [4]. Микротвердость покрытий определялась на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76.

*Таблица*

**Состав перспективных электролитов для получения сплавов Zn-Ni**

**Table. The promising electrolyte compositions for Zn-Ni alloy deposition**

Электролит:	№1	№2	№3
Состав электролита			
Компонент	Концентрация, г/л		
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	5	10	15-55
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	5	100-120	—
ZnO	—	—	8-20
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	50	20	—
CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O	—	15-25	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	10-20	—
NaCl	—	10-30	—
NH <sub>4</sub> Cl	—	—	90-180
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O	—	—	140-280
Характеристики электролитических сплавов и электролитов			
Плотность тока	Содержание никеля, %		
1 А/дм <sup>2</sup>	8.0	19.0	15.0
3 А/дм <sup>2</sup>	12.0	17.7	32.0
5 А/дм <sup>2</sup>	20.0	18.4	36.0
Выход по току, %			
1 А/дм <sup>2</sup>	52	98	95
Рассеивающая способность, %			
1 А/дм <sup>2</sup>	48	28	23
Микротвердость, ГПа			
1 А/дм <sup>2</sup>	5.9	6.3	5.0
Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч			
1 А/дм <sup>2</sup>	0.89	2.04	0.41
Электропроводность электролита, См/м			
—	0.88	0.83	0.87

Результаты выполненных исследований показывают, что при соблюдении условий, отвечающих стабильности электролитов, из исследуемых электролитов возможно получение доброкачественных осадков сплава цинк-никель в интервале плотностей тока от 0.5 до 5.0 А/дм<sup>2</sup>. Электроосаждение из указанных электролитов протекает с большой катодной поляризацией (рис. 1), способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий цинк-никелевого сплава. Покрытия получаются равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Получаемые покрытия характеризуются микротвердостью 5.0-5.9 ГПа для электролита №1, 5.9-6.4 ГПа – для электролита №2 и 4.9-5.1 ГПа – для электролита №3. В то же время микротвердость сплава цинк-никель, осаждаемого при катодной плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> из хлористоаммонийного электролита [5], составляет 3.7-4.0 ГПа, а микротвердость цинковых покрытий, осаждаемых из цинкатных электролитов [6], не превышает 2.9 ГПа.

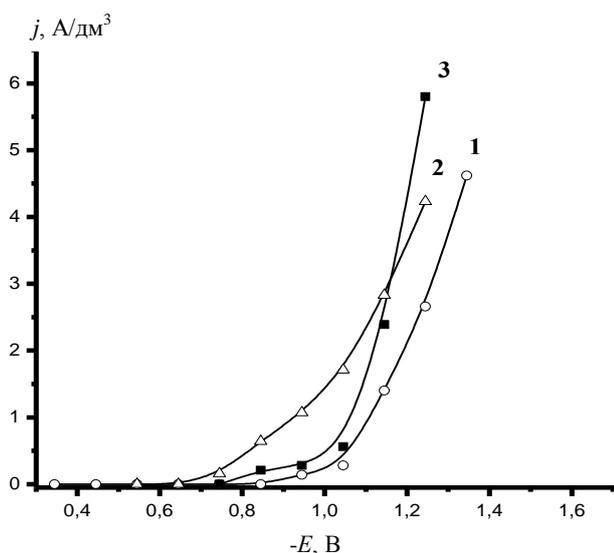


Рис. 1. Поляризационные кривые при электроосаждении сплавов Zn-Ni из электролитов № 1-3  
Fig. 1. Cathodic polarization curves of electroplating Zn-Ni alloys from electrolytes N 1-3

Для сульфатно-оксалатных электролитов характерен более пологий ход поляризационных кривых по сравнению с пирофосфатным. Увеличение катодной поляризуемости в рабочем интервале плотностей тока обеспечивает повышение равномерности толщины покрытия на различных участках катода, что подтверждается результатами исследования рассеивающей способности исследованных электролитов (таблица). Несмотря на меньшую, по сравнению с электролитом № 2, поляризуемость, максимальное значение рассеивающей способности характерно для разбавленно-

го электролита №1 вследствие более резкой зависимости катодного выхода по току от плотности тока. Однако его недостатками являются низкий выход по току и сильная зависимость состава сплава от плотности тока.

Определение химического состава покрытия и выхода по току металла позволило оценить вклад каждого процесса в суммарную поляризационную кривую. В качестве примера на рис. 2 приведены кривые выделения цинка, никеля, водорода из оксалатного электролита № 2. Указанный ход кривых показывает, что скорости процессов соосаждения никеля и выделения водорода во всем интервале электродных потенциалов практически соизмеримы и значительно уступают скорости осаждения цинка, доминирующей при указанных концентрационных условиях.

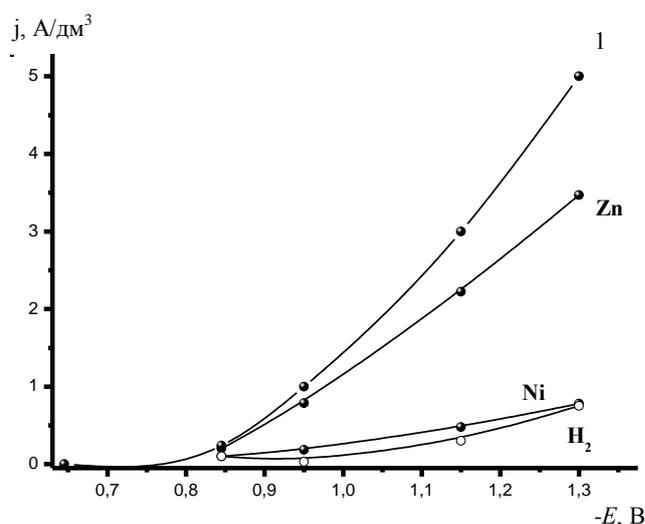


Рис. 2. Катодная поляризационная кривая электроосаждения сплава Zn-Ni и парциальные кривые выделения цинка, никеля, водорода из оксалатного электролита №2 (1 – суммарная поляризационная кривая выделения цинк-никелевого сплава)  
Fig. 2. Cathodic polarization curve of electrodeposition of Zn-Ni alloy and partial curves of zinc, nickel, hydrogen electrodeposition from oxalate electrolyte N 2 (1 - polarization curve of electrodeposition Zn-Ni alloy)

Методом построения коррозионных диаграмм [7] нами были исследованы антикоррозионные свойства полученных бинарных покрытий в 10% растворе хлорида натрия, определены величины плотности тока коррозии пары покрытие – железо и рассчитана скорость коррозии сплавов Zn-Ni (таблица). Установлено, что коррозионная стойкость цинк-никелевых покрытий существенно превышает коррозионную стойкость цинковых нелегированных покрытий (в частности, цинковое покрытие из электролита, содержащего 12 г/л ZnO, 165 г/л NaOH и 3-4 мл/л блескообразующей добавки Экомет Ц-1 марки «А», характеризуется скоростью коррозии 7.9 г/м<sup>2</sup>·ч).

Коррозионная стойкость существенно зависит от состава получаемого цинк-никелевого сплава. Известно, что покрытия, содержащие более 25% никеля, по отношению к стали являются катодными [8]. Подобный указанному, состав покрытия наблюдался для пирофосфатного электролита при плотностях тока 3-5 А/дм<sup>2</sup>. Поэтому предпочтение необходимо отдать оксалатным электролитам, покрытия из которых сохраняют анодный характер защиты в широком интервале катодных плотностей тока. Кроме того, оксалатные электролиты обладают более высокой рассеивающей способностью.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о том, что из исследованных электролитов возможно получение цинк-никелевых покрытий с лучшими физико-механическими и антикоррозионными свойствами по сравнению с цинковыми.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Окулов В.В.** Цинкование. Техника и технология. / Под ред. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус. 2008. 252 с.;  
**Okulov V.V.** Zinc plating. Technics and technology. / Ed. V.N. Kudryavtseva. M.: Globus. 2008. 252 p. (in Russian).
2. **Ермаченко Л.А.** Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. М: Химия 1997. 207с.;
3. **Бахчисарайцыян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К.** Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия. 1990. 304 с.;  
**Bakhchisaraiytsyan N.G., Borisoglebskiy Yu.V., Burkat G.K.** Practicum on applied electrochemistry. L: Khimiya. 1990. 304 p. (in Russian).
4. **Кудрявцев Н.Т.** Электролитические покрытия металлами. М.: Химия. 1979. 352 с.;  
**Kudryavtsev N.T.** Electrolytic coatings by metals. M.: Khimiya. 1979. 352 p. (in Russian).
5. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 114;  
**Shekhanov R.F., Gridchin S.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2012. V. 55. N 3. P. 114 (in Russian).
6. **Догадкина Е.В., Румянцева К.Е., Шеханов Р.Ф., Семенов А.О.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 93;  
**Dogadkina E.V., Rumyantseva K.E., Shekhanov R.F., Semenov A.O.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2011. V. 54. N 1. P. 93 (in Russian).
7. **Жук Н.П.** Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Metallurgiya. 1976. 472 с.;  
**Zhuk N.P.** Course of theory of corrosion and protection of metals. M.: Metallurgiya. 1976. 472 p. (in Russian)
8. **Федотьев Н.П., Бибиков Н.Н., Вячеславов П.М., Гриликес С.Я.** Электролитические сплавы. М.: Mashgiz. 1962. 312. с.;  
**Fedotiev N.P., Bibikov N.N., Vyacheslavov P.M., Grilikhes S.J.** Galvanic alloys. M.: Mashgiz. 1962. 312 p. (in Russian).

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,  
кафедра технологии электрохимических производств,  
кафедра аналитической химии

А.М. Пименова, Е.П. Гришина, Е.В. Борзова, Н.О. Кудрякова

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА КОРРОЗИЮ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ В ИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

e-mail: epg@isc-ras.ru

*Методом электрохимической импедансной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и вольтамперометрии изучено коррозионное и электрохимическое поведение алюминиевой фольги с естественной оксидной пленкой в ионных жидкостях – солях 1-н-бутил-3-метилимидазолия с различными анионами при 85 °С. Показано, что процесс коррозии протекает по механизму питтингообразования, причем в зависимости от природы аниона ионной жидкости возможны как пассивация, так и активация питтингов. По коррозионной активности исследуемые ионные жидкости располагаются в ряд:  $BMImCl >> BMImOTf > BMImN(Tf)_2 \geq BMImPF_6$ .*

**Ключевые слова:** алюминий, ионная жидкость, коррозия, электрохимическая импедансная спектроскопия

### ВВЕДЕНИЕ

Алюминий – один из представителей группы металлов, оксидные пленки на которых обладают «вентильными» свойствами – униполярной проводимостью при контакте с электролитом. «Вентильный эффект» пленок  $Al_2O_3$  применяют при создании емкостных накопителей энергии – алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (ОЭК) [1, 2]. В качестве электродных материалов при изготовлении алюминиевых ОЭК используют высокочистые алюминиевые фольги с различной морфологией поверхностного слоя: в качестве токового коллектора используется гладкая фольга с естественной оксидной пленкой; катодная фольга должна иметь высокоразвитую поверхность и минимальную толщину оксидного слоя; анодом является фольга с высокоразвитой поверхностью и с электрохимически сформированным оксидным слоем барьерного типа заданной толщины [3].

В качестве рабочих сред в данных устройствах применяют растворы электролитов на основе органических растворителей [4]. Существенный недостаток таких растворов – высокая токсичность и летучесть компонентов. В качестве альтернативы традиционно применяемым в ОЭК электролитам в последние годы рассматривают расплавленные при комнатной температуре соли (ионные жидкости, ИЖ), которые обладают необходимой совокупностью свойств – высокой электропроводностью, широким температурным диапазоном жидкого состояния, низким давлением паров, высокой химической и термической стабильностью, электрохимической устойчивостью [5].

Согласно [3], важно, чтобы при длительной эксплуатации или длительном хранении не было разрушений или изменений элементов конденсатора, находящихся в контакте с рабочим электролитом. Поэтому актуальной задачей при определении работоспособности электролита является изучение свойств системы металл/оксид/электролит (МОЭ-системы), в частности, коррозионных свойств ионных жидкостей, имеющих перспективу применения в ОЭК. Применительно к алюминиевым ОЭК, внимание исследователей обращено к тетрафторборату 1-н-бутил-3-метилимидазолия [6, 7], ионным жидкостям с катионами имидазолия/пирролидиния и малеат-/фталат-анионами [8], а также ионным жидкостям с фторалкильными, сульфонил- и карбоксилат-анионами [9].

Наряду с некоторыми другими, ионные жидкости с гексафторфосфат-, трифторметансульфонат- и бис(трифторметилсульфонил)имид-анионами являются электрохимически стабильными электролитами и рекомендуются фирмами-производителями ИЖ для применения в электрохимии, в частности, в аккумуляторных батареях, топливных элементах и т.п. [10]. Эти предложения базируются на физико-химических свойствах ИЖ, при этом их коррозионная активность изучена очень мало.

Цель данной работы – установление закономерностей коррозионного поведения алюминиевой фольги с естественной оксидной пленкой в ионных жидкостях – солях 1-н-бутил-3-метилимидазолия с различными анионами.

В работе использованы естественно аэрированные ионные жидкости – гексафторфосфат 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия (BMImPF<sub>6</sub>), трифторметансульфонат 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия (BMImOTf), бис(трифторметилсульфонил)имид 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия (BMImN(Tf)<sub>2</sub>) и хлорид 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия (BMImCl) (производство Merck, Германия, содержание основного вещества >98%). Примесь воды в ионных жидкостях определяли по методу Фишера. Исследования проводили в BMImPF<sub>6</sub>, BMImOTf, BMImN(Tf)<sub>2</sub> и BMImCl с примесью воды, соответственно, (0.10-0.88), (0.13-3.29), (0.04-0.57) и (1.11-26.60) масс. % (содержание примеси воды в ИЖ приведено на начало и окончание коррозионных испытаний).

Объекты исследования – алюминиевая фольга марки А99 (Россия, толщина 100 мкм, чистота 99.99 %) с естественной оксидной пленкой. Перед проведением экспериментов фольгу обезжировали этиловым спиртом и высушивали, затем выдерживали в течение 2 ч в соответствующей ионной жидкости при комнатной температуре для стабилизации электродного потенциала и электрических параметров. Изменение электрических параметров (сопротивления и емкости) МОЭ-систем контролировали при помощи измерителя иммитанса Е7-20 (МНИПИ, Беларусь) при напряжении на электродах 0.04 В и частоте переменного тока 50 Гц в ячейке с двумя идентичными фольговыми электродами.

Коррозионные испытания алюминиевой фольги проводили при 85°C с периодическими измерениями импеданса системы Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|BMImX (X=PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup>, N(Tf)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) при помощи анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A (Solartron analytical, Великобритания) при напряжении на ячейке 10 мВ, частотный диапазон измерений – 10<sup>-1</sup>–10<sup>5</sup> Hz, программное обеспечение для обработки результатов измерений ZView и ZPlot.

Поляризационные исследования проводили при помощи импульсного потенциостата ПИ 50-Pro-3 по трехэлектродной схеме подключения герметично закрытой электрохимической ячейки под управлением программного обеспечения PS\_Pack\_2 (Элинс, Россия). Вспомогательный электрод и квази-электрод сравнения изготовлены из платины [5, 11].

Морфологию поверхности исследуемых образцов фольги оценивали на основании изображений (АСМ-изображений), полученных при помощи атомно-силового микроскопа Nova SPM Solver P47H-PRO (НТ-МДТ, Россия).

Потенциал алюминиевого фольгового электрода с естественной оксидной пленкой при погружении в ионную жидкость достигает стационарного значения в течение 1.5 – 2 ч. Величина стационарного (коррозионного) потенциала E<sub>st</sub> мало зависит от содержания воды в условно гидрофобных ИЖ и при 25°C принимает значения – 0.87±0.05 В (BMImPF<sub>6</sub>), –0.99±0.05 В (BMImOTf) и –1.05±0.05 В (BMImN(Tf)<sub>2</sub>). В гидрофильной ИЖ BMImCl (изучается нами как электролит сравнения), где содержание воды может изменяться в широких пределах, E<sub>st</sub> тем отрицательнее, чем выше содержание воды, и изменяется от –0.89 В (1.1 масс.% H<sub>2</sub>O) до –1.11 В (26.60 масс.% H<sub>2</sub>O).

Наряду с химической природой электролита, существенное влияние на коррозионный процесс оказывает температура среды. Согласно [3], испытания, проведенные на электролитических конденсаторах с жидким электролитом, показали, что 1 ч хранения при температуре 80±85°C по степени «расформовки» оксидного диэлектрика приблизительно эквивалентен 1 месяцу хранения при температуре 20°C. Поэтому в данной работе коррозионные испытания проводили в ускоренном режиме (при 85°C). Естественный оксидный слой на алюминиевой фольге толщиной не более 10 нм [12] и его эволюция при воздействии коррозионной среды (ионной жидкости) и повышенной температуры были охарактеризованы методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). На рис. 1 и 2 приведены диаграммы Бode систем Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|BMImN(Tf) и Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|BMImCl, полученные при потенциале разомкнутой цепи в зависимости от времени выдержки фольги в ИЖ. Результаты, аналогичные представленным на рис.1, получены также для ионных жидкостей BMImPF<sub>6</sub> и BMImOTf.

Анализ диаграмм Бode показывает, что в исходном состоянии система Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|ИЖ (рис. 1 и 2, кр. 1) может моделироваться простой эквивалентной электрической схемой (ЭЭС 1, таблица, погрешность рассчитанных параметров не превышает 0.7–10%), включающей сопротивление электролита R<sub>e</sub> и звено из параллельно соединенных сопротивления естественного оксидного слоя R<sub>f</sub> и неидеальной емкости (C<sub>γ</sub>) [13, 14], которая в расчетах может быть заменена на элемент постоянной фазы CPE [15]. Неидеальное емкостное поведение алюминия с естественным и анодным оксидами связывают с нестехиометрией поверхностного оксида и градиентом проводимости в нем (модель Young–Goehr [1, 13-15]). Z<sub>CPE</sub>=1/Q(jω)<sup>α</sup>, где Z<sub>CPE</sub> – импеданс CPE, Q – коэффициент про-

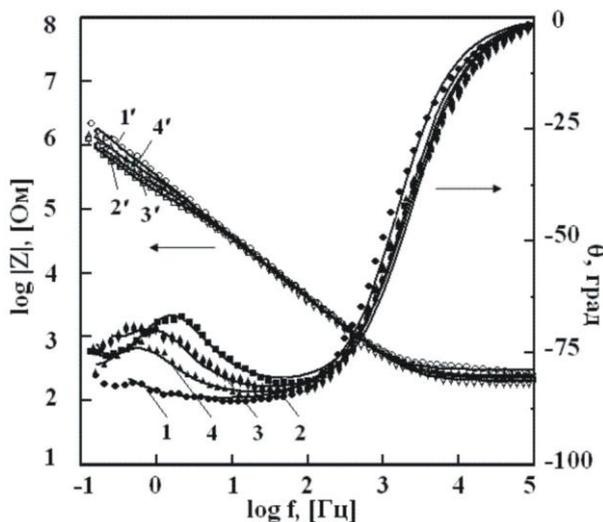


Рис. 1. Диаграммы Бode коррозионной системы Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|BMImN(Tf)<sub>2</sub> в зависимости от времени выдержки при температуре 85°C: 1, 1' – исходный образец, 2, 2' – 6 ч, 3, 3' – 12 ч, 4, 4' – 60 ч, соответственно, Θ и |Z|. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет

Fig. 1. Bode plots of Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|BMImN(Tf)<sub>2</sub> corrosion system as a function of aging time at the temperature 85°C: 1, 1' – initial state, 2, 2' – 6 h, 3, 3' – 12 h respectively Θ and |Z|. Points are experimental values, solid line is simulation

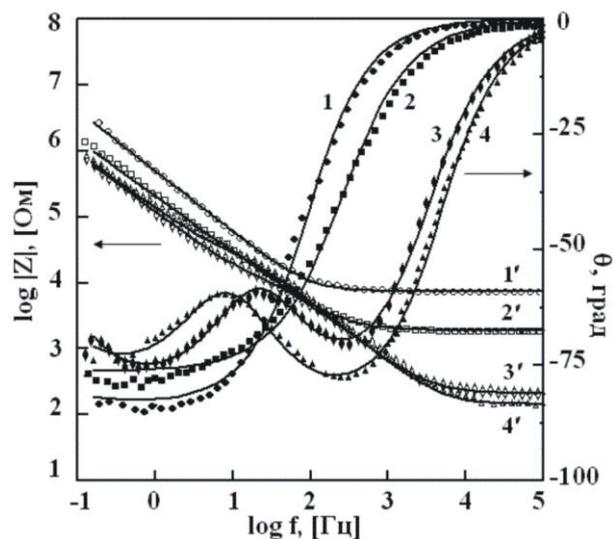


Рис. 2. Диаграммы Бode коррозионной системы Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|BMImCl в зависимости от времени выдержки при температуре 85°C. 1, 1' – исходный образец, 2, 2' – 12 ч, 3, 3' – 36 ч, 4, 4' – 60 ч, соответственно, Θ и |Z|. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет

Fig 2. Bode plots of Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|BMImCl corrosion system as a function of ageing time at the temperature 85°C: 1, 1' – initial state, 2, 2' – 6 h, 3, 3' – 12 h respectively Θ and |Z|. Points are experimental values, solid line is simulation

порциональности,  $j = \sqrt{-1}$  – мнимая единица,  $\omega$  – круговая частота,  $\alpha$  – показатель степени, принимающий значения от  $-1$  до  $1$ . Обработка экспериментальных данных показала, что в исследуемых ионных жидкостях для естественной оксидной пленки в исходном состоянии  $\alpha = 0.90 \pm 0.02$ . Согласно [16], при небольших отклонениях  $\alpha$  от 1

элемент постоянной фазы можно идентифицировать как емкость  $C_Y$ . Значения параметров  $R_f$  и  $C_Y$  естественной оксидной пленки после погружения в ИЖ и стабилизации электрических параметров в солях 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия зависят от природы аниона и принимают значения, приведенные в таблице (ЭЭС 1).

Таблица

Значения параметров эквивалентной электрической схемы системы Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|-ионная жидкость  
Table. Parameter values of the equivalent electrical circuit of Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|-ionic liquid system

Ионная жидкость	Время, ч	Параметры эквивалентной электрической схемы				
		R <sub>E</sub> , Ом	C <sub>Y</sub> , мкФ/см <sup>2</sup>	R <sub>f</sub> , МОм см <sup>2</sup>	C <sub>pit</sub> , мкФ см <sup>-2</sup>	R <sub>pit</sub> , МОм см <sup>2</sup>
<b>Схема 1</b> 						
BMImPF <sub>6</sub>		560	0.87	1.02	-	-
BMImN(Tf) <sub>2</sub>		305	0.68	6.49	-	-
BMImOTf		280	1.36	1.39	-	-
BMImCl		7460	0.50	81.12	-	-
<b>Схема 2</b> 						
BMImPF <sub>6</sub>	1	510	0.61	0.29	0.46	5.43
	12	493	0.54	0.50	0.39	7.34
	24	603	0.55	0.93	0.28	12.85
	36	575	0.54	0.84	0.31	8.36
	48	522	0.53	0.52	0.33	7.71
	60	473	0.55	0.59	0.34	26.59

Ионная жидкость	Время, ч	Параметры эквивалентной электрической схемы				
		$R_{E_2}$ , Ом	$C_Y$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$R_f$ , МОм см <sup>2</sup>	$C_{pit}$ , мкФ см <sup>-2</sup>	$R_{pit}$ , МОм см <sup>2</sup>
BMImN(Tf) <sub>2</sub>	1	210	0.73	0.37	0.88	4.53
	12	206	0.73	0.51	0.52	3.24
	24	257	0.66	0.98	0.34	9.80
	36	334	0.68	1.12	0.39	9.38
	48	282	0.67	0.94	0.36	8.72
	60	241	0.68	1.08	0.34	16.54
BMImOTf	1	316	1.04	0.08	0.90	3.77
	12	275	1.09	0.06	0.70	7.06
	24	330	1.01	0.06	0.66	12.10
	36	327	0.99	0.07	0.65	12.72
	48	313	1.01	0.06	0.67	6.76
	60	329	0.96	0.08	0.67	8.99
BMImCl	1	8362	0.38	0.02	0.13	62.12
	12	1863	1.19	0.03	0.14	67.48
	24	405	1.55	0.03	0.54	2.53
	36	205	1.22	0.02	0.89	1.52
	48	200	1.10	0.02	1.14	0.70
	60	142	0.81	0.05	1.06	1.56

Как видно на рис. 1 и 2, частотная зависимость фазового угла  $\Theta$  – параметра, наиболее чувствительного к изменениям в МОЭ-системе [13], постепенно отклоняется от исходного состояния (рис. 1 и 2, кр. 2–4), что, по-видимому, обусловлено началом и последующим развитием коррозионного процесса. Исследование топологии поверхности корродирующей фольги методом атомно-силовой микроскопии показало, что коррозия сопровождается локальным разрушением естественного оксида, образованием питтингов и слоя продуктов коррозии в них. На рис. 3 представлено АСМ-изображение образца фольги, подвергнутого коррозионным испытаниям в BMImPF<sub>6</sub>, где видны локально расположенные на расстоянии 1–1.5 мкм друг от друга островковые образования продуктов взаимодействия алюминия с ИЖ, возникшие, вероятно, в области дефектов оксидной пленки.

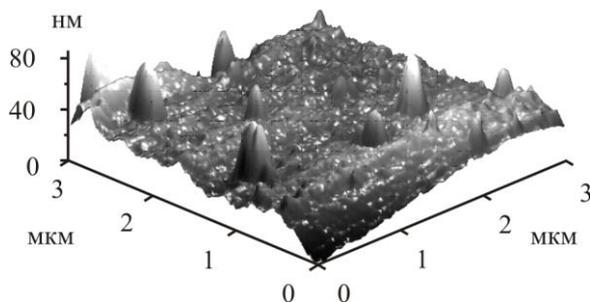


Рис. 3. Топология поверхности алюминиевой фольги с естественным оксидным слоем после 60 ч выдержки в BMImPF<sub>6</sub> при 85°C (АСМ-изображение)

Fig. 3. Surface topology of aluminum foil with natural oxide film after 60 h of ageing in BMImPF<sub>6</sub> at 85°C (AFM-image)

В исследуемых солях 1-*n*-бутил-3-метил-имидазолия корродирующая алюминиевая фольга, как и исходная, показывает поведение, отклоняющееся от идеального емкостного. Более корректное описание поведения МОЭ-системы на переменном токе в этом случае представлено эквивалентной электрической схемой 2 (таблица, ЭЭС 2) [17]. В эту эквивалентную схему, помимо  $R_f$  и  $C_Y$ , включено дополнительное звено из параллельно расположенных  $R_{pit}$  и  $C_{pit}$  – сопротивления и емкости питтингов. В данном случае при расчетах величина  $C_Y$  также была заменена на CPE. При этом численные значения коэффициента  $\alpha$  равны  $0.93 \pm 0.05$ , что позволяет идентифицировать CPE как неидеальную емкость  $C_Y$  [16]. Анализ приведенных в таблице параметров ЭЭС 2 для исследованных МОЭ-систем показывает, что по сравнению с исходной фольгой наибольшие изменения значений  $R_f$  и  $C_Y$  происходят в первые часы воздействия повышенной температуры, далее эти величины в течение всего времени коррозионных испытаний сохраняют квазипостоянные значения. По-видимому, именно в этот временной промежуток происходит деструкция естественной оксидной пленки по механизму питтингообразования, и в дальнейшем коррозионный процесс локализуется в питтингах. Уменьшение  $C_{pit}$  и возрастание  $R_{pit}$  в солях 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия с анионами PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup> и N(Tf)<sub>2</sub><sup>-</sup> свидетельствует о том, что взаимодействие алюминия с коррозионной средой в питтингах продолжается в течение всего времени коррозионных испытаний. На основании анализа динамики развития питтингов по данным ЭИС (таблица) и атомно-силовой микроскопии можно предположить, что взаимодействие гек-

сафторфосфата, трифторметансульфоната и бис-(трифторметилсульфонил)имида 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия с алюминием характеризуется протекающей с большей или меньшей скоростью пассивацией активной поверхности фольги в питтингах и образованием резистивного слоя. Пассивирующая способность ИЖ снижается в ряду  $\text{VMImPF}_6 \geq \text{VMImN}(\text{Tf})_2 > \text{VMImOTf}$ .

Принципиально отличается от рассмотренного выше коррозионное поведение системы  $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{VMImCl}$ . На рис. 2 и по данным, представленным в таблице, видно, что, в отличие от трех других ИЖ, во время эксперимента происходит резкое снижение сопротивления электролита в электрохимической ячейке, обусловленное, по-видимому, изменением состава ионной жидкости. Образование  $\text{AlCl}_3$  как продукта коррозии алюминия, а затем аниона  $\text{AlCl}_4^-$  [18], приводит к резкому возрастанию гидрофильности  $\text{VMImCl}$  [5] и, несмотря на повышенную температуру, существенному ее обводнению (до 22.99 масс.%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Увеличение содержания воды сопровождается прогрессирующим снижением вязкости и, соответственно, электрического сопротивления электролита. Накопление влаги может также вызвать гидролиз иона  $\text{AlCl}_4^-$ , повышение кислотности коррозионной среды и, таким образом, повышение растворимости продуктов коррозии. Совокупность этих процессов приводит к тому, что, в отличие от других изученных ИЖ, в  $\text{VMImCl}$  величина  $C_{\text{pit}}$  возрастает, а  $R_{\text{pit}}$  снижается, и это отражает непрерывающееся развитие процесса питтингообразования. Подтверждением повышения коррозионной активности хлорида 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия при увеличении содержания примеси воды являются анодные поляризационные кривые алюминиевого фольгового электрода (рис. 4), полученные в относительно сухой и существенно обводненной ИЖ при содержании воды 1.1 и 26.6 масс.% соответственно. Как это было показано ранее [19], увеличение содержания примеси воды, например в  $\text{VMImPF}_6$  с 0.1 до 0.3 мас. %, значение предельной плотности тока анодного окисления алюминия возрастает более чем в 17 раз, что связано с повышением скорости электрохимической реакции оксидообразования с участием воды при отсутствии химической реакции растворения оксида в ИЖ. В случае  $\text{VMImCl}$  на анодной поляризационной кривой наблюдаются осцилляции тока (рис.4), обусловленные конкуренцией процессов образования и растворения оксидного слоя. В условиях коррозии алюминия скорость образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  будет ниже скорости его растворения, и это препятствует пассивации питтингов и определяет динамику изменения  $C_{\text{pit}}$  и

$R_{\text{pit}}$  в  $\text{VMImCl}$  (таблица). Полученные данные, в целом, согласуются с выводом, сделанным авторами работы [20], о возрастании количества отказов алюминиевых ОЭЖ по причине коррозии при увеличении содержания воды в неводных электролитах в присутствии ионов  $\text{Cl}^-$ .

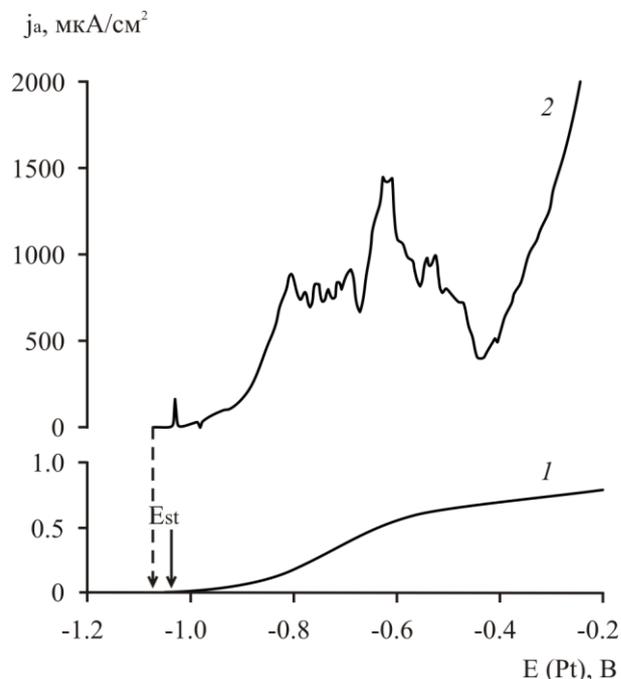


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые алюминиевого фольгового электрода в  $\text{VMImCl}$  с содержанием воды: 1.1 масс. % (1) и 26.6 масс.% (2). Температура 85°C. Скорость развертки потенциала 5 мВ с<sup>-1</sup>

Fig. 4. Anodic polarization curves of aluminum foil electrode in  $\text{VMImCl}$  with water content: of 1.1 wt% (1) and 26.6 wt% (2). Temperature is 85°C. Sweep rate of potential is 5 mV s<sup>-1</sup>

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-08-00521

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Young L.** Anodic Oxide Films. London-New York: Academic Press. 1961. 377 p.
2. **Байрачный Б.И., Андрущенко Ф.К.** Электрохимия вентильных металлов. Харьков: Вища школа. 1985. 144 с.; **Baiyrachnyy B.I., Andryushchenko F.K.** Electrochemistry of valve metals. Kharkov: Vishcha Shkola. 1985. 144 p. (in Russian).
3. **Закгейм Л.Н.** Электролитические конденсаторы. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1963. 284 с.; **Zakgeiy L.N.** Electrolytic capacitors. M.-L.: Gosenergoizdat. 1963. 284 p. (in Russian).
4. **Alwitt R.S., Liu Y.** // Passive Component Industry. 2000. July/August. p. 14-24.
5. **Wasserscheid P., Welton T.** Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH. 2002. 364 p.
6. **Trombetta F., de Souza M.O., de Souza R.F., Martini E.M.A.** // J. Appl. Electrochem. 2009. V. 39. N 6. P. 2315-2321.
7. **Wang j., Yang L., Peng C.** // Chin.J.Chem. 2009. V. 27. N 11. P. 2159-2165.

8. Song Y., Zhu X., Wang X., Wang M. // J. Power Sources. 2006. V. 157. N 1 P. 610-615.
9. Murakami M., Tachibana M., Furutani H., Yamagishi H. US Patent № 20080304208. 2008.
10. Ionic Liquids for Electrochemical Applications. Aldrich ChemFiles 2005. 5.6, 10.
11. Гришина Е.П., Раменская Л.М., Владимирова Т.В., Пименова А.М. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 2. с.249-252;  
Grishina E.P., Ramenskaya L.M., Vladimirova T.V., Pimenova A.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2007.V. 80. N 2. P. 249-252. (in Russian).
12. Герасимов В.В. Коррозия алюминия и его сплавов. М.: Metallurgiya. 1967. 116 с.;  
Gerashimov V.V. Corrosion of aluminum and its alloys. M.: Metallurgy. 1967. 116 p. (in Russian).
13. Göhr H., Oh H.-J., Schiller C.-A. Impedanz von Deckschichten mit Leitfähigkeitsgradient. GDCh-Monographie Band, 2, (1995). P. 341-348.
14. Oh H.-J., Jang K.-W., Chi C.S. // Bull. Korean Chem. Soc. 1999. V. 20. N 11. P 1340-1344.
15. Schiller C.A., Strunz W. // Electrochimica Acta. 2001. V. 46. P. 3619-3625.
16. Kerner Z., Pajkossy T. // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 448. P. 139-142.
17. Jafarzadeh K., Shahrabi T., Hosseini M.G. // J. Mater. Sci. Technol. 2008. V. 24. N 2. P. 215-219.
18. Lipsztajn M., Osteryoung R.A. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. N 5. P. 1126-1130.
19. Борзова Е.В., Гришина Е.П., Пименова А.М., Кудрякова Н.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 9. С. 83-87;  
Borzova E.V., Grishina E.P., Pimenova A.M., Kudryakova N.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 9. P. 83-87. (in Russian).
20. Пономарев А.Ф., Баташев К.П., Пименов В.Ф. // Электронная техника. Сер.5. 1974. № 6. С. 3-7;  
Ponomarev A.F., Batashev K.P., Pimenov V.F. // Elektronnaya Tekhnika. Ser.5. 1974. N 6. P. 3-7. (in Russian).

УДК 669.094:547.27:541.451:681.54

Г.С. Сахатова, Н.У. Алиев, М.Е. Ермаганбетов, М.К. Жантасов

## ЭФИРОКИСЛОТЫ КАК ЗАМЕДЛИТЕЛИ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

(Казахский национальный педагогический университет им. Абая)  
e-mail: aliev\_n\_50@mail.ru

*Показано, что щелочные соли эфирокислоты могут быть использованы в качестве поверхностно-активных добавок для получения гидрофобных цементов, ячеистых и поризованных легких бетонов с улучшенными физико-техническими свойствами готовых изделий. Установлено, что эфирокислоты являются качественными замедлителями схватывания цементных растворов при высоких температурах твердения, а также получение эфирокислот окислением жидкого парафина казахстанских нефтей с применением гетерогенных катализаторов позволяет расширить сырьевые базы ценных химических продуктов.*

**Ключевые слова:** жидкие парафины, окисление парафинов, карбо-, окси- и эфирокислоты, замедлители схватывания цементных растворов, поризованные легкие бетоны

В промышленности строительных материалов для получения гидрофобных цементов, ячеистых и поризованных легких бетонов, в состав бетонных смесей вводят поверхностно-активные добавки, например: жирные кислоты, ЦНИПС-1 (омыленный древесный пек, разработанный в центральном научно-исследовательском и проектно-институте строительства и условно названный ЦНИПС-1), СНВ (смола нейтрализованная воздухововлекающая), природные нафтенческие кислоты и другие кислородсодержащие органические соединения кислотного характера [1]. Бетонная смесь, приготовленная с применением этих

добавок, обладает рядом недостатков: низкая скорость вовлечения воздуха, потеря активности со временем, нестабильность свойств и дефицитность воздухововлекающего компонента, замедленные сроки схватывания и набора структурной прочности ячеистых смесей и т.д.

С целью ликвидации вышеуказанных недостатков, расширения ассортимента и ресурсов, а также повышения объема вовлеченного воздуха и улучшения физико-технических свойств готовых изделий нами были проведены испытания по установлению возможности использования эфирокислот (ЭК) в качестве поверхностно-активной

добавки при изготовлении ячеистых бетонов и гидрофобных цементов. Для этого образец эфирикислот, полученный при окислении жидкого парафина мангышлакских и кенкиякских нефтей, переводились в натриевые соли нейтрализацией 5%-ным водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с целью получения растворимого в воде продукта.

Гидрофобизирующая способность соли эфирикислоты исследовалась в сравнении с наиболее известной гидрофобной добавкой – мылонафтом. Для обеих добавок опыты проводились в одинаковых условиях. Исходные данные: клинкер портландцемента М-400; добавки (в отдельности) 0,20% от массы клинкера. Композиция (клинкер + одна из добавок) загружается в шаровую мельницу (мельница действует как помольный, так и смешивающий агрегат). Из мельницы выходит продукт (гидрофобный цемент), каждое зерно которого несет на себе тончайшую адсорбционную оболочку. Для получения обычного цемента клинкер измельчается без добавки. После измельчения удельная поверхность обычного и гидрофобного цемента находилась в пределах 3500–3700  $\text{см}^2/\text{г}$ .

Гидрофобность полученных цементов определялась следующими качественными методами:

а) по 10 г каждого цемента (2 гидрофобных и 1 обычный) разравнивается тонким слоем ( $h = 3$  мм) на поверхности сухого стекла: наносится на них по 3 капли воды и засекается время их исчезновения. Обычный цемент быстро впитывает воду; на цементе с эфирикислотой вода в виде передвигающейся капли держится 60 мин, а на цементе с мылонафтом – 50 мин;

б) в стеклянные стаканы ( $V = 200 \text{ см}^3$ , 3 шт.) с водой постепенно насыпается по 3 г обычного и гидрофобного цемента. Обычный цемент тут же тонет, а гидрофобный (на основе эфирикислоты и мылонафта) образует на поверхности воды пленки, т.е. не тонет;

в) в сухие стаканы ( $V = 200 \text{ см}^3$ , 3 шт.) на

половину высоты насыпается гидрофобный и обычный цемент, туда же по стенке стакана приливается вода. Спустя 60 мин вода из стаканов с гидрофобным цементом осторожно сливается, а порошки (гидрофобные остаются сухими) высыпают на лист бумаги. В отличие от гидрофобных, обычный цемент впитывает воду и, в конечном счете, превращается в суспензию.

Таким образом, результаты данного исследования показали, что гидрофобизирующая способность у соли эфирикислот не хуже, чем у мылонафта.

Воздухововлекающая способность соли эфирикислот в цементно-песчаных, а также в известково-песчаных растворах изучалась в сравнении с наиболее широко распространенными воздухововлекающими добавками ЦНИПС-1 и СНВ.

Методика и условия исследования для всех добавок были одинаковыми: водотвердое отношение –  $V/T = 0,5$ ; цементно-песчаное и известково-песчаное отношение, соответственно, Ц:П = 1,5 и И:П = 1,3 (песок брался кварцевый, удельной поверхностью 2200  $\text{см}^2/\text{г}$ , известь – молотая негашенная, портландцемент М-400). Концентрация добавок составляла 0,05 и 0,15% от массы сухих (цемент + песок или известь + песок) веществ. Добавки вводились (в отдельности) в массу вместе с водой затворения.

Композиция (цемент + песок или известь + песок + вода + одна из добавок) подвергалась перемешиванию в мешалке с сетчатыми лопастями при скорости вращения вала 250 об/мин. Объем вовлеченного воздуха определялся путем периодического (через каждые 5 мин в течение 30 мин) взвешивания объема (1 л) массы, полученного после перемешивания приготовленной композиции с добавкой и без нее. Сравнительные результаты воздухововлекающей способности добавок приведены в таблице.

Таблица

**Воздухововлекающие способности эфирикислот в сравнении с ЦНИПС-1 и СНВ**  
**Table 1. Ether-acids ability to air-entrain in comparison with the SNIPS-1 and the SNV**

Добавка	Вид раствора	$C_{\text{добавки}}, \%$	Воздухововлечение (%) при длительности перемешивания, мин						
			2	5	10	15	20	25	30
ЦНИПС-1	Цементно-песчаный	0,05	21,2	21,8	21,8	21,8	21,8	21,8	21,8
		0,15	35,3	37,0	39,9	39,9	41,3	44,1	46,0
	Известково-песчаный	0,05	7,7	7,1	7,0	6,5	6,5	6,5	6,5
		0,15	12,8	12,3	11,3	10,0	9,4	8,3	7,7
СНВ	Цементно-песчаный	0,05	35,3	38,7	42,2	45,8	48,2	51,6	53,4
		0,15	39,3	45,8	55,6	58,6	64,4	73,2	75,0
	Известково-песчаный	0,05	14,5	14,5	16,2	19,8	13,3	13,3	11,7
		0,15	25,4	30,6	35,2	40,5	43,4	45,7	46,2
Эфирикислоты	Цементно-песчаный	0,05	36,2	40,2	41,0	41,4	42,6	42,6	44,2
		0,15	39,3	40,8	41,4	45,6	50,8	52,5	53,9
	Известково-песчаный	0,05	9,7	11,4	14,3	16,3	19,2	21,3	23,7
		0,15	19,9	24,8	29,7	35,5	39,0	41,6	45,8

Из данных таблицы видно, что при концентрации 0,05% в цементно-песчаном растворе опытные и серийные добавки по воздухоовлекающей способности отвечают следующей последовательности: СНВ > ЭК > ЦНИПС-1.

При увеличении концентрации добавок в этом же растворе до 0,15% вышеуказанная последовательность сохраняется.

В отличие от вышеизложенного, в известково-песчаных растворах при применяемых двух концентрациях добавок наилучшей вовлекающей способностью обладают зфирокислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Иванов Б.Н., Хурамшин И.Н., Харлаmidi Х.Э.** А.С. 1579025 СССР // Б.И. 1990. № 25. С. 12-13;  
**Ivanov B.N., Khuramshin I.N., Kharlamidi K.E.** А.С. 1579025 of USSR // B.I. 1990. N 25. P. 12-13 (in Russian).

УДК 541.64:547.458.82

**А.В. Сорокина, О.А. Фридман, Ю.Т. Панов**

### РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛАСТИКАХ

(Владимирский государственный университет)

e-mail: eklip.nauka@mail.ru

*Исследованы температурно-временные зависимости релаксации напряжений пластифицированного ацетата целлюлозы, в том числе в режиме: растяжение – релаксация при постоянной деформации – снятие нагрузки – восстановление. Выданы рекомендации по корректировке технологии изготовления с целью обеспечения размерной стабильности и функциональной надежности изделий.*

**Ключевые слова:** пластики, ацетат целлюлозы, пластификация, релаксация, растяжение

Изделия из полимеров очень часто включают в себя элементы конструкции, изготовленные из металла, стекла или пластика с иными механическими свойствами.

В этом случае полимерный материал работает в режиме релаксации при постоянной деформации, как правило, растягивающего напряжения. Примером могут служить очки. Даже металлические оправы очков, как минимум, имеют полимерные наконечники заушников. В силу целого ряда специфических особенностей, включая декоративные, в производстве оправ очков почти исключительно используются ацетатцеллюлозные пластики. Шарнирные петли в рамку оправы, армирующие стержни в заушники и, собственно линзы, в готовую оправу монтируются таким образом, что на пластик действуют растягивающие напряжения. Более того, в процессе эксплуатации очков при переменных температурах начальное напряжение меняется от значений, близких к пределу текучести, до нуля. Таким образом, в ацетатцеллюлозном пластике многократно развиваются, релаксируют и вновь возникают растягивающие напряжения. Исследование влияния различных рецептурно-технологических факторов на процесс

релаксации напряжений при той или иной постоянной деформации в ацетатцеллюлозных пластиках было нами проведено в целях принятия конструкторских и технологических решений, обеспечивающих процесс изготовления изделий, сохраняющих работоспособность в процессе их длительной эксплуатации. Введение пластификатора изменяет температурно-временную зависимость механических свойств по сравнению с непластифицированными полимерами. Однако остается открытым вопрос, в какой мере это обусловлено изменением структуры материала вследствие изменения условий его формования, а в какой – изменением реакции сформованного материала на механические воздействия [1].

Нами исследовался ацетат целлюлозы (АЦ) со степенью замещения 2,5 (содержание связанной уксусной кислоты – 55,5%). В качестве пластификатора использовали диэтилфталат. Образцы для испытаний готовили по одной из следующих методик:

- отливали пленки через 10%-ный раствор АЦ в ацетоне;
- формовали через расплав методами литья под давлением или экструзии.

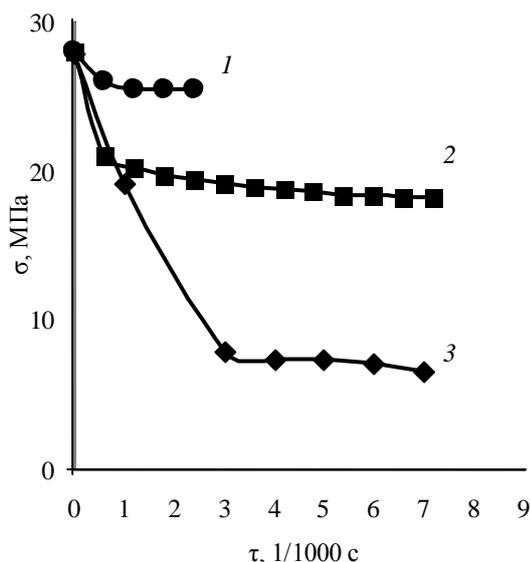


Рис. 1. Влияние концентрации пластификатора на релаксацию напряжения в ацетатцеллюлозных пластиках. Содержание диэтилфталата, %: 1 - 0; 2 - 15; 3 - 28  
 Fig. 1. Plasticizer concentration influence on stress relaxation in cellulose acetate plastics. The content of diethylphthalate are %: 1 - 0; 2 - 15; 3 - 28

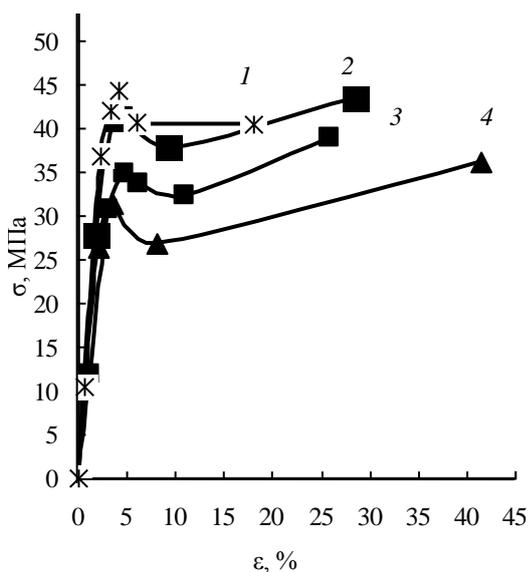


Рис. 2. Деформационные кривые экструзионных ацетатцеллюлозных пластиков при скорости растяжения, (мм/мин) -10 (1,3) и 2,5 (2,4). Содержание диэтилфталата, %: 1,2 - 15; 3,4 - 28  
 Fig. 2. Deformation curves of extrusion acetate plastics at stretching rate (mm / min) -10 (1,3) and 2.5 (2,4). The content of diethylphthalate are, %: 1,2 - 15; 3,4 - 28

В первом случае пленки получали поливом раствора через щелевую фильеру на стеклянную подложку. Перед испытанием пленки высушивали до постоянной массы. Пленки имели толщину (70±10) мкм. Во втором случае сначала компоненты смешивали в Z-образном смесителе, затем получали гранулят на экструзионной установке. Из гранулята образцы для испытаний изготавливали либо методом литья под давлением, либо экструзией через плоскощелевую головку на

трехвалковый каландр. Температуру переработки повышали от 190 до 240 °С по мере снижения концентрации пластификатора. Механические испытания проводили на разрывной машине ZM -20, снабженной термокамерой. На этой же машине исследовали процесс релаксации напряжений.

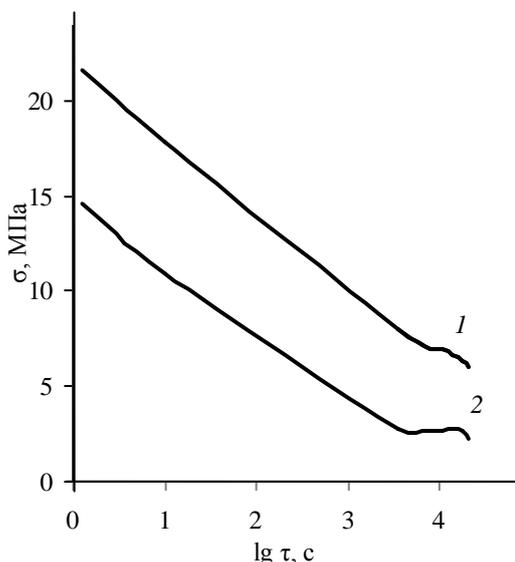


Рис. 3. Релаксация ацетатцеллюлозного пластика при 25°С (1) и 50°С (2). Начальная деформация - 6%. Содержание диэтилфталата 28%

Fig. 3. Relaxation of cellulose acetate plastic at 25°C (1) and 50°C (2). Initial deformation - 6%. The content of diethylphthalate - 28%

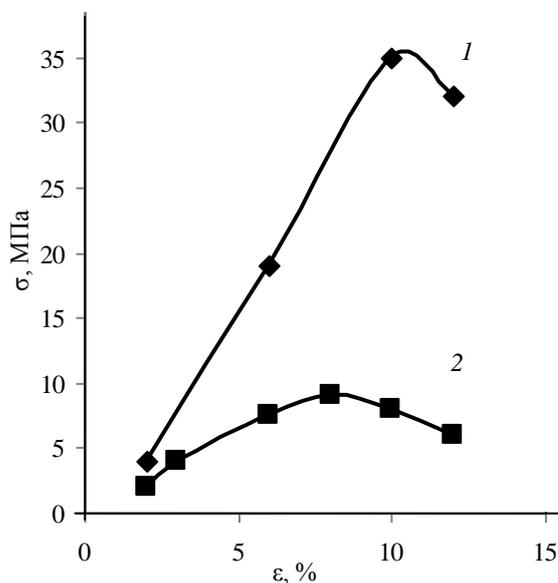


Рис. 4. Зависимость начального  $\sigma_0$  (1) и условно равновесного  $\sigma_r$  (2) напряжений в экструзионном ацетатцеллюлозном пластике от заданных значений деформации в режиме релаксации напряжений. Содержание диэтилфталата 28%

Fig. 4. Dependences of the initial  $\sigma_0$  (1) and conditionally equilibrium  $\sigma_r$  (2) stress in extrusion cellulose acetate plastic on set-point deformation in the mode of stress relaxation. The content of diethylphthalate is 28%

Исследование влияния концентрации пластификатора на релаксацию напряжений в поли-

мерных материалах сопряжено с определенными методическими трудностями [2]. Корректным может быть проведение исследований при начальных напряжениях, не превышающих двух третей предела текучести при растяжении [3], тогда как предел текучести зависит от концентрации пластификатора.

На рис. 1 приведены кривые релаксации напряжения ацетатцеллюлозных материалов при различных концентрациях пластификатора (диэтилфталата). Как видно из рисунка, скорость релаксации тем выше, чем выше концентрация пластификатора. Величина условно-равновесного напряжения ( $\sigma_r$ ) снижается при увеличении концентрации пластификатора. Предыстория образца, т.е. способ его изготовления (литье под давлением, экструзия, прессование или отлив пленки через раствор) влияет на скорость релаксации и величину условно-равновесного напряжения в той степени, в какой изменяется значение предела текучести при растяжении, так как скорость релаксации и абсолютное снижение напряжения тем больше, чем ближе величина начального напряжения к пределу текучести при растяжении (рис. 2). Точно также влияет температура испытания. Однако при равной начальной деформации скорость релаксации и абсолютное значение релаксирующей части напряжения ( $\sigma_0 - \sigma_r$ ) мало изменяются при изменении температуры в камере разрывной машины (рис. 3). По мере роста начальной деформации растет и величина релаксирующей части напряжения, достигая максимума при пределе текучести при растяжении (рис. 4). Интересно, что по максимуму на графике зависимости условно равновесного напряжения от начальной деформации можно определить точное значение деформации при пределе текучести (рис. 4, кр. 2).

Представляет практический интерес оценка способности материала выдерживать многократно возникающие растягивающие напряжения в режиме: растяжение – релаксация при постоянной деформации – снятие нагрузки (восстановление) – растяжение – релаксация – снятие нагрузки и т.д. Такой процесс идет, к примеру, при замене

линз в оправках очков, а также в процессе производства оправ очков методами механической обработки листового ацетатцеллюлозного пластика [4]. Естественно, что в результате каждого цикла нагружение – релаксация при постоянной деформации – снятие нагрузки (восстановление) в той или иной степени меняется структура материала даже если деформации значительно ниже величины относительного удлинения при пределе текучести.

Интересно отметить тот факт, что после того как образец в течение шести часов выдерживался в цикле «релаксация при постоянной деформации», вследствие чего основная часть заданного напряжения релаксировала, образец после снятия нагрузки восстанавливал свои первоначальные (до деформирования) размеры. Собственно этим эффектом обусловлена возможность многократной замены линз в оправках очков из ацетатцеллюлозного пластика.

На основе результатов данной работы выданы рекомендации по изменению технологии изготовления оправ очков для коррекции зрения с целью обеспечения размерной стабильности и функциональной надежности изделий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Фридман О.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 3. С. 82-86;  
**Fridman O.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 3. P. 82-86 (in Russian).
2. **Хонг Ч.Т., Ганчева Т.С., Натов М.А.** // Механика полимеров. 1972. № 5. С. 916-919;  
**Hong Ch.T., Gancheva T.S., Natov M.A.** // Mekhanika polimerov. 1972. N 5. P. 916-919 (in Russian).
3. **Малкин М.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В.** Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия. 1978;  
**Malkin M.Ya., Askadskiy A.A., Kovriga V.V.** Methods of measuring the mechanical properties of polymers. M.: Khimiya. 1978 (in Russian).
4. **Зубюк В.Н., Черных В.А., Фридман О.А.** // Медицинская техника. 1987. № 6. С. 18-23;  
**Zubyuk V.N., Chernykh V.A., Fridman O.A.** // Biomeditsinskaya tekhnika. 1987. N 6. P. 18-23 (in Russian).

А.А. Ибрагимов, В.П. Мешалкин\*\*\*, Я.А. Ягафарова, Р.Р. Шириязданов,  
А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ 2,2- И 2,3-ДИМЕТИЛБУТАНАМИ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАНА В СРЕДЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ СОСТАВА $\text{VMIm-Al}_2\text{Cl}_7$

(Уфимский государственный нефтяной технический университет,

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

\*\*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)

e-mail: Petrol1988@list.ru, vpmeshalkin@gmail.com, yagafarova.92@mail.ru,

petroleum9@bk.ru, davletshinar@list.ru, rmni@mail.ru

*В статье приведены результаты исследований влияния высоко разветвленных алканов на показатели процесса изомеризации *n*-гексана в среде хлоралюминатной ионной жидкости, обладающей суперкислотными свойствами. Установлено, что 2,2-диметилбутан и 2,3-диметилбутан являются более эффективными инициаторами, чем монозамещенные соединения, исследованные нами ранее. Показано, что 2,2-диметилбутан в более значительной степени способствует ускорению побочных реакций крекинга и диспропорционирования, нежели 2,3-диметилбутан. Представлен возможный механизм изомеризации *n*-гексана в среде суперкислотной ионной жидкости.*

**Ключевые слова:** изомеризация, инициатор, ионная жидкость, дизамещенные изомеры

### ВВЕДЕНИЕ

В первой части тематического направления “Влияние разветвленных алканов на процесс изомеризации *n*-гексана в среде суперкислотной ионной жидкости” авторами была изучена изомеризация *n*-гексана на хлоралюминатной ионной жидкости – 1-метил-3-бутилимидазолиний хлорид – хлорид алюминия. Результаты исследований показали, что для достижения высокого значения глубины изомеризации необходимо время контакта около 5-6 ч. В связи с этим было исследовано влияние изопентана и 3-метилпентана, как возможных инициаторов, на каталитические свойства синтезированной ионной жидкости в процессе изомеризации *n*-гексана.

Целью данной работы является исследование влияния дизамещенных изомеров на выход и селективность образования изокомпонентов в процессе изомеризации *n*-гексана в среде ионной жидкости состава ( $\text{VMIm-Al}_2\text{Cl}_7$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения закономерностей были подготовлены модельные смеси 2,3-диметилбутана и 2,2-диметилбутана в *n*-гексане. Изомеризацию проводили при установленных нами ранее технологических параметрах в реакторе, снабженном механической мешалкой, при атмосферном давлении: температура процесса – 30°C, время контакта – 1 ч, скорость перемешивания – 1200 (об./мин.), объемное соотношение катализатора к субстрату – 1-1 [1].

Таблица 1

Состав катализата в зависимости от содержания 2,3-диметилбутана в сырье  
**Table 1. Composition of catalysate as a function of 2,3-dimethylbutane content in a raw**

Компонентный состав изомеризата, % (масс.)	Содержание 2,3-диметилбутана, % (масс.) в сырье				
	0	1	2	5	10
Углеводороды C <sub>4</sub> в том числе:					
Изобутан	2,90	3,00	3,10	5,80	14,30
Бутан	0	0,1	0	0	0,1
Углеводороды C <sub>5</sub> в том числе:					
Изопентан	2,3	2,3	2,5	4,5	8,3
Пентан	0	0	0,1	0	0,1
Углеводороды C <sub>6</sub> в том числе:					
2-метилпентан	7,1	7	6,9	8,4	10,7
3-метилпентан	3,3	3,1	2,9	3,1	3,4
2,2-диметилбутан	2,3	2,9	3,2	5,2	6,8
2,3-диметилбутан	1,3	2,2	2,9	6,8	12,3
<i>n</i> -гексан	80	78,3	77,1	53	21
Углеводороды C <sub>7+</sub>	0,8	1,1	1,3	12,2	22,8
Итого:	100	100	100	100	100

Из табл. 1 видно, что при повышении концентрации 2,3-диметилбутана с 2 до 10 % (масс.) увеличивается выход целевых изогексанов с 17 до 33 % (масс.). Количество высокомолекулярных изоалканов (C<sub>7+</sub>) повышается с 1 до 23 % (масс.). Высокое содержание продуктов диспропорционирования в катализате, вероятнее всего, связано с

тем, что 2,3-диметилбутан способствует, наряду с повышением скорости целевых реакций, скелетной изомеризации, также усилению побочных – крекинга и диспропорционирования.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при концентрации 2,3-диметилбутана в *n*-гексане менее 5 % (масс.), состав реакционной смеси не изменяется. Как было показано ранее, в суперкислотных средах, концентрация карбениевых ионов повышается в присутствии соединений, которые имеют третичные атомы углерода, однако в данном случае их количества недостаточно для образования необходимого количества активных центров в объеме реакционной зоны. Дополнительным фактором при этом является диффузионное осложнение, которое может влиять на скорость процесса, так как реакции протекают на границе раздела фаз, очевидно, что концентрация в ней инициатора будет ниже, чем в объеме всей фазы [1].

При концентрации 2,3-диметилбутана выше 5 % (масс.) наблюдается увеличение выхода продуктов процесса изомеризации *n*-гексана в присутствии хлоралюминатной ионной жидкости состава (BMIm-Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>), что подтверждается анализом реакционной массы.

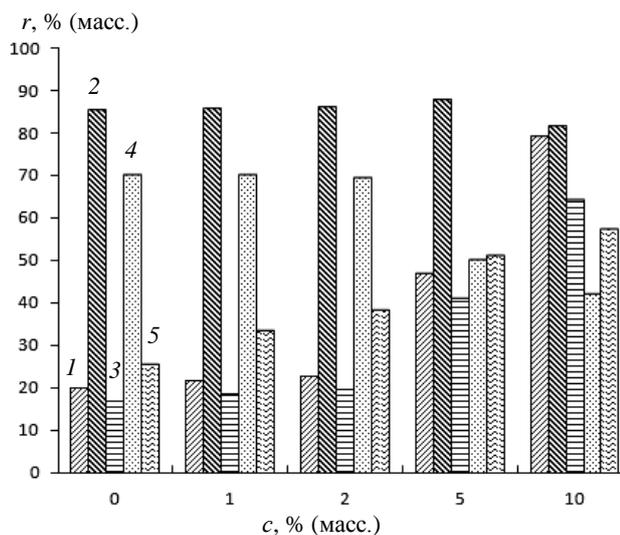


Рис. 1. Показатели процесса в зависимости от содержания 2,3-диметилбутана в сырье: 1 – конверсия; 2 – селективность образования изокомпонентов C<sub>5+</sub>; 3 – выход изомеризата; 4 – селективность образования изогексанов (*i*-C<sub>6</sub>); 5 – селективность образования дизамещенных гексанов (2,2/2,3-диметилбутанов/*i*-C<sub>6</sub>); *r* – показатель процесса; *c* – концентрация 2,3-диметилбутана в сырье

Fig. 1. Process indicators as a function of 2,3-dimethylbutane content in a raw. 1 – conversion; 2 – formation selectivity of C<sub>5+</sub> isocomponents; 3 – isomerizate yield; 4 – formation selectivity of isohexanes; 5 – formation selectivity of disubstituted hexanes (2,2/2,3 dimethylbutenes); *r* – procees indicators; *c* – concentration of 2,3-dimethylbutane in a raw

Повышение содержания 2,3-диметилбутана в сырье до 10 % (масс.) способствует значительному повышению показателей процесса: конверсия равна 79 % (масс.), селективность образования изокомпонентов C<sub>5+</sub> – 81 % (масс.), выход изомеризата – 64 % (масс.).

Селективность образования дизамещенных изомеров гексана повышается с 27 до 57 % (масс.), что может быть результатом следующих причин: во-первых, за счет введения добавки 2,3-диметилбутана в сырье процесса, повышается концентрация данного вещества в изомеризате; во-вторых, возможно, что в процессе изомеризации данное соединение с минимальной вероятностью участвует в реакциях изомеризации, так как суперкислотные среды способствуют сильной поляризации реакционной системы, когда создаются оптимальные условия для существования высоко-разветвленных структур.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение закономерностей влияния 2,2-диметилбутана на каталитические свойства ионной жидкости в процессе изомеризации *n*-гексана. Ввиду того, что 2,2-диметилбутан, в отличие от 2,3-диметилбутана, содержит четвертичный атом углерода, данная добавка должна более эффективно ускорить процесс изомеризации, так как может способствовать увеличению скорости образования карбениевых ионов, которые являются инициаторами процесса [3].

Таблица 2  
Состав катализата в зависимости от содержания 2,2-диметилбутана в сырье  
Table 2. Composition of catalysate as a function of 2,2-dimethylbutane content in a raw

Компонентный состав изомеризата, % (масс.)	Содержание 2,2-диметилбутана в сырье, % (масс.)				
	0	1	2	5	10
Углеводороды C <sub>4</sub> в том числе:					
Изобутан	2,90	3,00	3,70	12,10	16,30
Бутан	0	0	0	0	0,1
Углеводороды C <sub>5</sub> в том числе:					
Изопентан	2,3	2,8	2,8	5,8	8,6
Пентан	0	0	0	0,1	0,1
Углеводороды C <sub>6</sub> в том числе:					
2-метилпентан	7,1	7,2	7,9	8,4	11,7
3-метилпентан	3,3	2,8	2,7	3,1	3,5
2,2-диметилбутан	2,3	3,7	6,2	9,2	13,8
2,3-диметилбутан	1,3	1,4	1,7	1,9	2,1
<i>n</i> -гексан	80	78	74	44	16
Углеводороды C <sub>7+</sub>	0,8	1,1	1,45	15,7	27,6
Итого:	100	100	100	100	100

Результаты исследований показывают, что при применении в качестве добавки 2,2-диметилбутана наблюдается аналогичная зависимость, как в случае использования 2,3-диметилбутана. Однако имеются некоторые различия. При концентрации 2,2-диметилбутана 5 % (масс.) в сырье выход изобутана равен 12,1 % (масс.), что в 1,8 раза выше чем в случае использования 2,3-диметилбутана; выход высокомолекулярных углеводородов  $C_{7+}$  – составляет 15,7 % (масс.), что несколько выше, чем при применении 2,3-диметилбутана. Отметим, что, независимо от типа изокомпонента, для образования изомеров гексана характерны определенные закономерности: так с увеличением количества инициатора наблюдается повышение выхода 2-метилпентана в составе изомеризата с 7 до 10-11 % (масс.); в то же время количество 3-метилпентана находится в пределах 2,8-3,5 % (масс.), что согласуется с данными термодинамических свойств образующихся в процессе изомеризации *n*-гексана монозамещенных изомеров [4].

При использовании в качестве добавки 2,2-диметилбутана наблюдается более значительный выход продуктов крекинга и диспропорционирования, чем в случае использования 2,3-диметилбутана.

При повышении 2,2-диметилбутана в сырье до 10 % (масс.) происходит значительное повышение показателей процесса: конверсия – 84 % (масс.), селективность – 79 % (масс.), выход изомеризата – 67 % (масс.) соответственно.

Анализ экспериментальных и расчетных данных показывает, что 2,2-диметилбутан оказывает более сильное ускоряющее влияние на процесс изомеризации *n*-гексана в среде ионных жидкостей чем 2,3-диметилбутан. Однако более высокое значение конверсии *n*-гексана, в данном случае, достигается за счет усиления протекания побочных реакций крекинга и диспропорционирования, о чем свидетельствует изменение значений селективности. В случае использования 2,2-диметилбутана селективность образования жидких изокомпонентов снижается с 87 до 79 % (масс.), при увеличении содержания добавки в сырье от 0 до 10 % (масс.), тогда как при использовании 2,3-диметилбутана селективность находится в интервале 85-88 % (масс.). При концентрации добавки 10 % (масс.) селективность образования изомеров гексана составляет 36 % (масс.), что на 6 % (масс.) меньше соответствующего показателя в случае использования 2,3-диметилбутана.

Результаты исследований показывают, что при определенном содержании изокомпонентов в сырье процесса изомеризации *n*-гексана в среде хлоралюминатной ионной жидкости значительно интенсифицируется процесс изомеризации. В то-

же время введение изокомпонента приводит к снижению равновесной концентрации *n*-гексана, что должно понижать глубину изомеризации, полученные нами результаты исследований показывают обратное. С другой стороны, моно- и дизамещенные изомеры гексана образуются в процессе изомеризации, и могут “автокатализировать” реакции изомеризации. При изомеризации *n*-гексана в отсутствие добавок, при времени контакта сырья и катализатора 0,5 ч, сумма изокомпонентов в катализате составила порядка 10 % (масс.), однако это не способствовало усилению процесса, что подтверждается анализами реакционной массы (конверсия *n*-гексана в интервале 0,5-1 ч увеличилась на 7 % (масс.)). В попытке объяснить явление иницирования изокомпонентами процесса обратимся к механизму изомеризации *n*-гексана в присутствии хлоралюминатных ионных жидкостей.

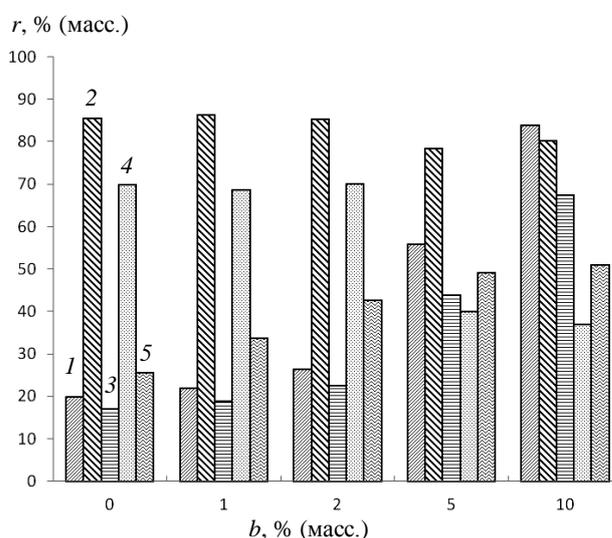
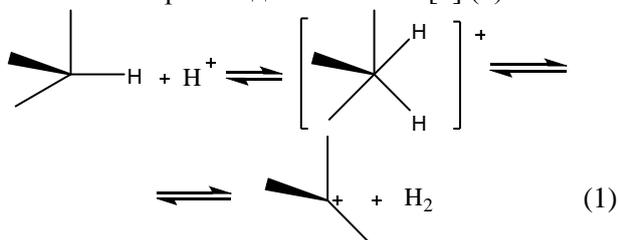


Рис. 2. Показатели процесса в зависимости от содержания 2,2-диметилбутана в сырье: 1 – конверсия; 2 – селективность образования изокомпонентов  $C_{5+}$ ; 3 – выход изомеризата; 4 – селективность образования изогексанов (*i*- $C_6$ ); 5 – селективность образования дизамещенных гексанов (2,2/2,3-диметилбутанов/*i*- $C_6$ ); *r* – показатель процесса; *b* – концентрация 2,2-диметилбутана в сырье

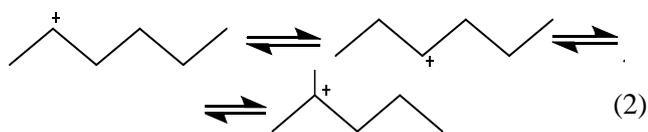
Fig. 2. Process indicators as a function of 2,3-dimethylbutane content in a raw. 1 – conversion; 2 – formation selectivity of isocomponents; 3 – isomerizate yield; 4 – formation selectivity of isohexanes; 5 – formation selectivity of disubstituted hexanes (2,2/2,3 dimethylbutenes); *r* – process indicators; *b* – concentration of 2,2-dimethylbutane in a raw

В присутствии катализаторов кислотного типа изомеризация протекает по карбений-ионному механизму. Ключевой стадией в реакции изомеризации *n*-алканов, по-видимому, является отрыв гидрид-иона от алкана с образованием вторичного карбениевого иона. Данная стадия может происходить как под действием отрыва гидрид-иона сильной Льюисовской кислотой  $AlCl_4^-$ ,

$Al_2Cl_7^-$ ,  $Al_3Cl_{10}^-$  (анионов, которые образуются при диссоциации хлоралюминатных ионных жидкостей), так и под действием чрезвычайно реакционноспособных протонов  $H^+$ , которые могут образоваться в результате частичного гидролиза ИЖ [4]. В этом случае образование вторичного карбениевого иона происходит по схеме [3] (1):

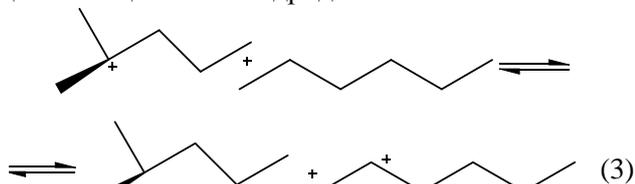


Образующийся на стадии (1), вторичный карбениевый ион находится в равновесии с более устойчивой третичной формой – стадия (2):

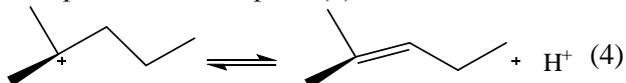


Дальнейшие превращения третичного карбениевого иона могут протекать по различным направлениям:

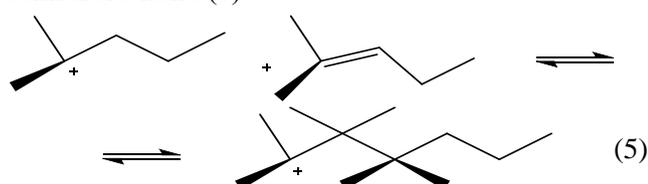
1) отщепление гидрид-иона с образованием монозамещенного изомера гексана и вторичного карбениевого иона, который переходит в более устойчивую третичную форму и снова участвующего в отщеплении гидрид-иона от алкана:



2) элиминирование протона с образованием сопряженного олефина (4):

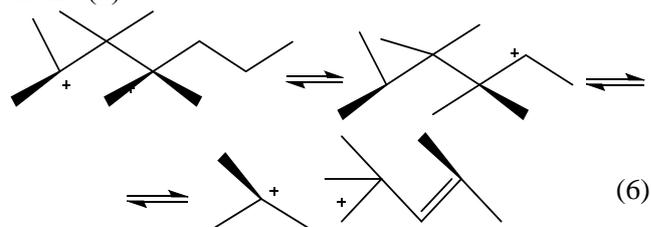


Образующийся олефин может вступать в реакцию с карбениевым ионом с образованием более высокомолекулярного разветвленного карбениевого иона (5):



Термодинамически вероятна такая перегруппировка карбениевого иона, которая повышает его стабильность. В присутствии суперкислот в более стабильном состоянии находится, как правило, более замещенный карбениевый ион, поэто-

му структурные изменения могут протекать по схеме (6):



Вероятнее всего, имеет место дальнейшее взаимодействие образующегося олефина в результате разрыва карбениевого иона с третичным атомом углерода. В результате таких взаимодействий образуются высоковетвленные алканы  $C_7-C_{12}$ , что подтверждается результатами анализов реакционной массы.

На стадии отрыва гидрид-иона от *n*-алкана или образования пентакоординированных структур под воздействием активных протонов, вторичные и третичные структуры могут с высоким выходом образовывать соответствующие карбениевые ионы [5]. В связи с этим, в целом, происходит ускорение процесса изомеризации несмотря на то, что из-за снижения равновесной концентрации *n*-алкана выход продуктов изомеризации должен снижаться.

Дополнительные образующиеся карбениевые ионы могут принимать участие в различных стадиях процесса изомеризации, что обуславливает не только усиление целевых, но также повышение скорости протекания побочных реакций, что полностью подтверждается результатами хроматографических данных, состава изомеризата. На рис. 3 представлены вероятные стадии образования изомеров *n*-гексана в среде хлоралюминатных ионных жидкостей. В ходе каждой реакции устанавливается равновесие между карбениевыми ионами нормального и изостроения. Эти относительно быстрые превращения веществ позволяют рассматривать участие в превращениях равновесных смесей.

На рис. 4 показаны основные показатели процесса изомеризации *n*-гексана при добавлении к сырью различных изоалканов. При введении в сырье 10 % (масс.) 2,2-диметилбутана достигается наиболее высокий показатель конверсии – 84 % (масс.). Известно, что содержание дизамещенных изомеров в сырье изомеризации составляет не более 1-2 % (масс.), при котором влияние изокомпонентов на показатели процесса изомеризации *n*-алканов незначительно мало, как было показано ранее в работе. В то же время присутствующие в сырье в количестве 10-25 % (масс.) монозамещенные изокомпоненты уже при концентрации 10 % (масс.) способствуют также увеличению показателей процесса.

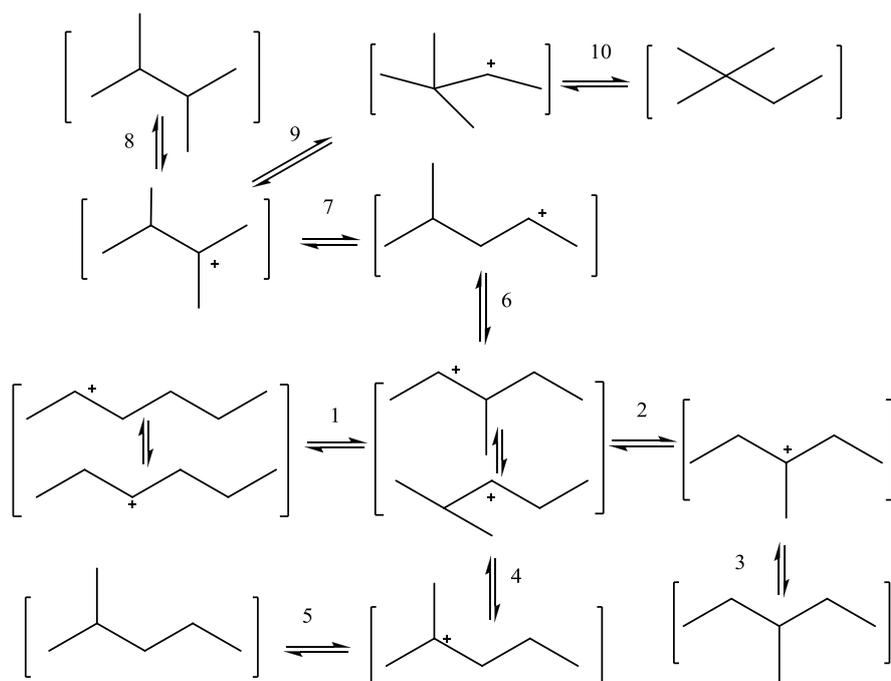


Рис. 3. Схема образования изомеров *n*-гексана  
Fig. 3. Scheme of formation of the *n*-hexane isomers

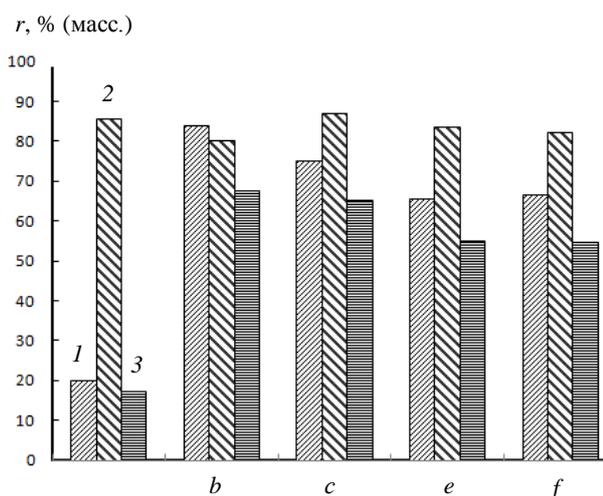


Рис. 4. Показатели процесса изомеризации *n*-гексана в зависимости от добавок в количестве 10% (масс.) в сырье: 1 – конверсия; 2 – селективность образования изокомпонентов  $C_{5+}$ ; 3 – выход изомеризата; *r* – показатель процесса; *b* – добавка 2,2-диметилбутана в сырье; *c* – добавка 2,3-диметилбутана в сырье; *e* – добавка 3-метилпентана в сырье; *f* – добавка изопентана в сырье

Fig. 4. Process indicators of *n*-hexane isomerization as a function of additives in an amount of 10% on weight in a raw: 1 – conversion; 2 – formation selectivity of isocomponents  $C_{5+}$ ; 3 – yield of isomerizate; *r* – indicator of process; *b* – additive of 2,2-dimethylbutane in a raw; *c* – additive of 2,3-dimethylbutane in a raw; *e* – additive of 3-methylpentane in a raw; *f* – additive of isopentane in a raw

В результате исследований влияния различных изокомпонентов установлено, что в присутствии изоалканов происходит увеличение глубины изомеризации и селективности процесса. Рассматриваемые в работе изокомпоненты, содержащиеся в сырье, оказывали аналогичное влияние на показатели процесса изомеризации *n*-гексана, хотя влияние дизамещенных изокомпонентов более эффективно.

При этом наличие в сырье изокомпонентов при определенной концентрации позволило снизить время процесса, которое соизмеримо со временем контактирования для промышленных катализаторов, используемых в процессе изомеризации пентангексановых фракций (анион-модифицированные оксиды металлов, алюмоплатиновые хлорсодержащие катализаторы, цеолитсодержащие каталитические системы).

Результаты проведенных исследований показывают перспективность использования полученной ионной жидкости состава (1-метил-3-бутилимидазолий хлорид – (0,67) хлорид алюминия) в качестве катализатора процесса изомеризации легких алканов. Привлекательность использования ионных жидкостей, прежде всего, обусловлена достижением высоких показателей селективности образования изокомпонентов, а также снижением энергетических затрат на проведение процесса.

Результаты проведенных исследований показывают перспективность использования полученной ионной жидкости состава (1-метил-3-бутилимидазолий хлорид – (0,67) хлорид алюминия) в качестве катализатора процесса изомеризации легких алканов. Привлекательность использования ионных жидкостей, прежде всего, обусловлена достижением высоких показателей селективности образования изокомпонентов, а также снижением энергетических затрат на проведение процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Ибрагимов А.А., Ширязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Баулин О.А.** // Нефтегазовое дело. 2012. № 2. С. 103-106;  
**Ibragimov A.A., Shiryazdanov R.R., Davletshin A.R., Rakhimov M.N., Baulin O.A.** // Neftegazovoe delo. 2012. N 2. P. 103-106. (in Russian).
2. **Chauvin Y., Hirshauer A., Olivier H.** // J. Mol. Catal. 1994. V. 92. P. 155-173.
3. **Жоров Ю.М.** Изомеризация углеводородов. Химия и технология. М.:Химия. 1983. 304 с.;  
**Zhorov Yu.M.** Isomerization of hydrocarbons. Chemistry and technology. M.:Khimiya. 1983. 304 p. (in Russian).
4. **Meyer C., Wasserscheid P.** // Chem. Com. 2010. V. 46. P. 7625-7627.
5. **Ono Y.** // Catal. Today. 2003. V. 81. P. 3-17.

С.А. Кузнецов, О.Н. Феофанова, Н.И. Кольцов

## СИНТЕЗ НА ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ БИОЛОГИЧЕСКИ РАЗЛАГАЕМЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ РАПСОВОГО МАСЛА

(Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова)  
e-mail: deobol@yandex.ru

*Разработан новый метод получения биологически разлагаемых олигомеров – оксиэтилированных эфиров на основе растительных триглицеридов (рапсового масла) и полиэтиленгликоля ПЭГ-400 с использованием в качестве катализаторов смешанных титаносиликатов. Метод обеспечивает достаточный для промышленного внедрения выход целевого продукта и экономически более выгодные условия синтеза (снижение температуры от 120-140°C до 80°C) по сравнению с применяемыми в настоящее время гомогенными щелочными и кислотными катализаторами. Показана возможность применения полученных олигоэфиров в качестве смазочных материалов.*

**Ключевые слова:** оксиэтилированные эфиры, титаносиликатные катализаторы, физические свойства и эксплуатационные характеристики, биоразлагаемость, смазочные материалы

Разработка и внедрение биологически разлагаемых материалов – олигомеров и полимеров является перспективным направлением развития мировой химии высокомолекулярных соединений. Ведущая роль в решении этой проблемы принадлежит биоресурсам, в большей степени, продуктам переработки растительных масел, которые все чаще рассматриваются как альтернативные горюче-смазочные материалы [1-3]. В качестве таких продуктов основной интерес представляют оксиэтилированные олигоэфиры. Реакции переэтерификации растительных масел различными оксиэтилирующими агентами давно известны и применяются в производстве различных пластификаторов и эмульгаторов для нефтедобычи, косметической и пищевой промышленности. Обычно реакции этерификации и переэтерификации осуществляют с использованием кислотных и основных катализаторов [4]. При применении основных катализаторов, в частности, едкого калия, процесс оксиэтилирования протекает в течение 3-5 часов при температурах 120-140°C, причем количество катализатора может достигать 5%. При этом возможно протекание побочного процесса – омыление сырья щелочью [5]. При использовании в качестве катализаторов сильных кислот в реакциях оксиэтилирования выход целевых продуктов может быть выше, чем при щелочном катализе. Однако при кислотном катализе реакции оксиэтилирования протекают до 6 часов. Причем, применяемая в качестве катализатора серная кислота может вступать во взаимодействие с остатками ненасыщенных жирных кислот триглицерида [6]. Кроме того, применение серной кислоты сопряжено с накоплением большого количества отхо-

дов – сульфата кальция, который образуется в результате нейтрализации отработанной серной кислоты оксидом кальция [7]. Длительность и высокие температуры процесса оксиэтилирования при гомогенном кислотном и основном катализе и потери при каждом новом синтезе приводят к удорожанию целевых продуктов. Используемые в работах [8-9] гетерогенные катализаторы, представляющие собой, в основном, соединения щелочных и щелочно-земельных металлов, позволяют снизить температуру процесса оксиэтилирования и многократно использовать эти катализаторы в основном процессе после их отделения от реакционной массы. Представляет интерес использование в процессах оксиэтилирования соединений титана, которые, как известно, применяются в качестве активных компонентов в катализаторах Циглера-Натта. В связи с этим, в данной работе исследован в качестве катализаторов в реакциях синтеза оксиэтилированных эфиров кислот рапсового масла ряд титаносиликатных соединений, определены оптимальные условия синтеза и изучены физические и эксплуатационные свойства полученных эфиров.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходными веществами служили: рапсовое масло, полиэтиленгликоль ПЭГ-400 –  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$ , оксид титана (IV) –  $\text{TiO}_2$ , силикат натрия –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , фторид натрия –  $\text{NaF}$ , гексафторсиликат натрия –  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , хлорид титана (III) –  $\text{TiCl}_3$ , оксид алюминия(III) –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оксид кремния (IV) –  $\text{SiO}_2$ .

Применявшееся в работе рапсовое масло по ГОСТ Р 53457-2009 относится к безэруковым

сортам, т.е. полученные олигомеры содержат минимальное количество биологически опасной эруковой кислоты. Жирно-кислотный состав рапсового масла представлен в табл. 1.

Таблица 1

Жирно-кислотный состав рапсового масла  
Table 1. The fatty-acid composition of rapeseed oil

Наименование жирной кислоты	Массовая доля жирных кислот, %
Тетрадекановая (миристиновая)	До 0,3
Гексадекановая (пальмитиновая)	2,5-6,5
Гексадеценовая (пальмитолеиновая)	До 0,6
Октадекановая (стеариновая)	0,8-2,5
Октадеценовая (олеиновая)	50,0-65,0
Октадекадиеновая (линолевая)	15,0-25,0
Октадекатриеновая (линоленовая)	7,0-15,0
Эйкозановая (арахиновая)	0,1-2,5
Эйкозеновая (гондоиновая)	0,1-4,0
Эйкозодиеновая	До 1,0
Докозановая (бегеновая)	До 1,0
Докозеновая (эруковая)	До 5,0
Докозодиеновая	До 0,5
Тетракозановая (лигноцериновая)	До 0,2
Тетракозеновая (селахолеиновая)	До 0,5

Титаносиликатные катализаторы готовили путем смешения эквимольных количеств соответствующих титан- и силикатсодержащих оксидов и солей. Смеси измельчали до размеров частиц 0,02-0,044 мм и выдерживали при 200°C в течение 64 час. После этого смеси повторно измельчались для предотвращения спекания частиц. Готовые катализаторы хранились в эксикаторе над силикагелем. В табл. 2 приведены составы полученных титаносиликатных катализаторов.

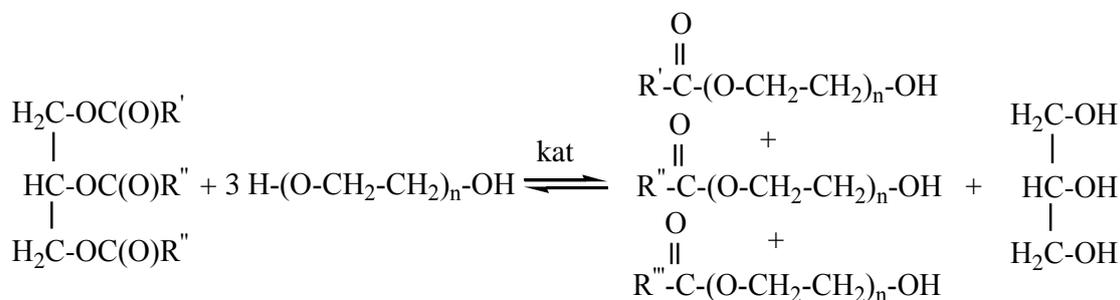
Таблица 2

Составы гетерогенных титаносиликатных катализаторов

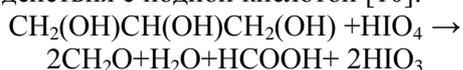
Table 2. Compositions of heterogeneous titanium-silicate catalysts

№	Состав катализаторов: X:Y:Z	X, % мас.	Y, % мас.	Z, % мас.
1	TiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :NaF	32,79	50	17,21
2	TiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	20,51	31,28	48,21
3	TiCl <sub>3</sub> : Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :NaF	48,51	38,30	13,19
4	TiCl <sub>3</sub> :Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	33,26	26,26	40,47
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :NaF	38,35	45,86	15,79
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	24,76	29,61	45,63
7	SiO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub>	42,86	57,14	-
8	SiO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,79	33,06	42,15
9	Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> :Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	53,79	46,21	-

Синтезы олигомеров проводились путем взаимодействия рапсового масла с полиэтиленгликолем ПЭГ-400 в течение 1 ч при температуре 80°C в присутствии титаносиликатных катализаторов:



За ходом реакции во времени осуществляли контроль по количеству образующегося глицерина, содержание которого определяли путем его взаимодействия с йодной кислотой [10]:



По муравьиной кислоте находили содержание глицерина и определяли выходы оксиэтилированных эфиров. В соответствии с номером использованного катализатора (табл. 2), полученные оксиэтилированные эфиры были обозначены Э1, ..., Э9. Выходы оксиэтилированных эфиров составили от 17% для Э1 до 75% – для Э9. Соответственно, при синтезе оксиэтилированных эфи-

ров наибольшей активностью среди гетерогенных титаносиликатных катализаторов обладает катализатор под номером 9, на котором выход целевого продукта составляет 75%, что удовлетворяет требованиям по выходу поверхностно-активных веществ, получаемых промышленным способом.

Для определения физических свойств эфиров, полученных с использованием различных катализаторов, они отделялись от части не прореагировавшего рапсового масла, образовавшегося в процессе синтеза глицерина, моно- и диглицеридов путем перегонки под вакуумом. Для полученных оксиэтилированных эфиров определялись: плотность ( $\rho$ ) при 20°C [11], вязкость ( $\eta$ ) при 50°C

[12], показатель преломления ( $n_D$ ) [13] и гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) [14]. Результаты исследования перечисленных свойств эфиров представлены в табл. 3.

Таблица 3

Физические свойства оксиэтилированных эфиров  
Table 3. Physical properties of oxyethylated esters

Эфир	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\eta$ , мм <sup>2</sup> /с	$n_D$	ГЛБ
1	1,043	42,3	1,475	9,8
2	1,043	42,6	1,477	10,1
3	1,044	42,4	1,481	9,5
4	1,044	42,3	1,483	9,6
5	1,043	42,5	1,476	10,1
6	1,044	42,2	1,479	10,3
7	1,043	42,7	1,481	9,5
8	1,044	42,9	1,475	9,7
9	1,045	43,0	1,480	10,0

Из табл. 3 видно, что эфиры Э1-Э9, полученные при использовании различных катализаторов, обладают практически одинаковыми физическими свойствами. Все они образуют прямые эмульсии и хорошо растворимы в воде. Это указывает на то, что реакция оксиэтилирования рапсового масла полиэтиленгликолем ПЭГ-400, катализируемая различными гетерогенными титаносиликатами, протекает с образованием одного и того же эфира, но с различным его выходом.

В дальнейшем для изготовления технологических средств, определения их эксплуатационных свойств и биоразлагаемости применялся эфир Э9 без отделения от части не прореагировавшего рапсового масла и образовавшихся моно-диглицеридов и глицерина, т.к. последние представляют собой хорошие смазочные присадки и не влияют на биоразлагаемость товарных продуктов. В качестве смазочного материала – водосмешиваемого смазочно-охлаждающего технологического средства (СОТС) или многофункциональной присадки (смазочного агента, эмульгатора) исследовался продукт на основе эфира Э9 с содержанием последнего 65-70% (условно названный продуктом П9), для 2%-ного водного раствора которого определялись трибологические свойства на четырехшариковой машине [15]. Установлено, что продукт П9 обладает исключительно высокими трибологическими характеристиками: критической нагрузкой ( $P_K$ ), характеризующей способность смазочного материала предотвращать быстрое изнашивание трущихся поверхностей; нагрузкой сваривания ( $P_C$ ), характеризующей предельную работоспособность смазочного материала; показателем износа ( $D_{ш}$ ), определяющимся как средняя величина диаметра пятен износа нижних шариков при испытаниях в течение 1 час с посто-

янной нагрузкой, меньшей критической. В табл. 4 приведены сравнительные характеристики смазывающей способности водных эмульсий различных водосмешиваемых СОТС и водного раствора П9.

Таблица 4

Трибологические характеристики смазочных жидкостей  
Table 4. Tribological properties of lubricating fluids

Смазочная жидкость	$P_K$ , кН	$P_C$ , кН	$D_{ш}$ , мм
Укринол-1М, 3%	0,89	1,0	0,70
Shell S-8265, 3%	0,89	1,12	0,68
Мобилмет 150, 2%	1,41	1,88	0,97
Аквол-6, 2%	1,41	1,78	0,92
Симпериал 20, 5%	1,26	1,58	0,90
Тримсол, 5%	1,58	1,78	0,98
П9, 2%	1,58	2,0	0,52

Из данных табл. 4 видно, что 2%-ный раствор П9 превосходит по всем показателям более концентрированные эмульсии СОТС как отечественного, так и импортного производства. Также установлено, что продукт П9 не вызывает коррозию меди и серого чугуна. Все это указывает на возможность его использования в качестве эффективной многофункциональной присадки и индивидуального смазочного средства. Продукт П9 по ГОСТ Р 50595-93 относится к первому классу биоразлагаемости – быстро разлагаемым ПАВ. Поэтому для очистки сточных вод, содержащих эти продукты, достаточно существующих методов, используемых на городских станциях биологической очистки.

#### ВЫВОДЫ

Изучена каталитическая активность ряда смешанных гетерогенных титаносиликатных соединений в реакции переэтерификации триглицеридов (рапсового масла) полиэтиленгликолем ПЭГ-400 с разработкой нового метода синтеза в мягких условиях биологически разлагаемых олигомеров – оксиэтилированных эфиров с выходом до 75%.

Подтверждена по физическим свойствам идентичность олигомеров, полученных на различных титаносодержащих катализаторах, и показана возможность их применения в качестве смазочных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметзянов А.М., Гаврилов В.И., Заббаров Р.Р., Ханова А.Г., Хуснутдинов И.Ш. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 119-122; Akhmetzyanov A.M., Gavrilov V.I., Zabbarov R.R., Khanova A.G., Khusnutdinov I.Sh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 119-122 (in Russian).

2. **Chisti Y.** // Biotechnology Advances. 2007. V. 1. P. 306.
3. **Peter S.K.** US Patent N 6897328. 2007.
4. **Кузнецов С.А., Литвинов А.В., Кольцов Н.И.** // Химическая технология. 2011. № 9. С. 568-573;  
**Kuznetsov S.A., Litvinov A. V., Koltsov N.I.** // Khimicheskaya tekhnologiya. 2011. N 9. P. 568-573 (in Russian).
5. **Ротермель Г.В., Десятков Д.А., Механошина М.В.** // Смазочные материалы. Теория и практика. 2005. №2. С. 5-7;  
**Rotermel G.V., Desyatkov D.A., Mekhanoshina M.V.** // Smazochnye materialy. Teoriya i praktika. 2005. N 2. P. 5-7. (in Russian).
6. **Тютюнников Б.Н.** Химия жиров. М.: Колос. 1992. 448 с.;  
**Tutyunnikov B.N.** Chemistry of fats. M.: Kolos. 1992. 448 p. (in Russian).
7. **Стрелков В.А.** // Зеркало недели. 2006. № 2. С. 41;  
**Strelkov V.A.** // Zerkalo nedely. 2006. N 2. P. 41 (in Russian).
8. **Козловский Р.А.** Теоретические основы управления селективностью в промышленных каталитических процессах оксигетилирования. М.: Химия. 2011. 306 с.;  
**Kozlovskiy R.A.** Theoretical foundations of controlling the selectivity in industrial catalytic processes of ethoxylation. M.: Khimiya. 2011. 306 p. (in Russian).
9. **Капустин А.Е.** Гетерогенные катализаторы реакций оксигетилирования. М.: Химия. 1984. 235 с.;  
**Kapustin A.E.** Heterogeneous catalysts for ethoxylation reaction. M.: Khimiya. 1984. 235 p. (in Russian).
10. **Сиггия С., Ханна Дж.Г.** Количественный органический анализ по функциональным группам. М.: Химия. 1983. 672 с.;  
**Siggia S., Hanna J.G.** Quantitative organic analysis on functional groups. M.: Khimiya. 1984. 672 p. (in Russian).
11. ГОСТ 3900-85 (СТ СЭВ 6754-89) Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. М.: Издательство стандартов. 1991;  
GOST 33-82. Oil products. Density determination methods. M.: Izd. standartov. 1991 (in Russian).
12. **Одабашян Г.В.** Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1982. 240 с.;  
**Odabashyan G.V.** Laboratory training on chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. M.: Khimiya. 1982. 240 p. (in Russian).
13. **Кузнецов С.А., Кольцов Н.И.** // Вестник Чувашского университета. 2006. № 2. С. 30-33;  
**Kuznetsov S.A., Koltsov N.I.** // Vestnik Chuvashskogo universiteta. 2006. N 2. P. 30-33 (in Russian).
14. ГОСТ 33-82. Нефтепродукты. Метод определения кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. М.: Изд-во стандартов. 1991;  
RF State Standard 33-82. Oil products. Determination method of kinematic viscosity and calculation of hydrodynamic viscosity. M.: Izd. Standards. 1991 (in Russian).
15. ГОСТ 9490-75. Материалы смазочные: жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине. М.: Издательство стандартов. 2002;  
GOST 9490-75. Lubricating and plastic materials. Determination methods of frictional parameters on fourth ball machine. M.: Izd. Standartov. 2002 (in Russian).

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений

УДК 678.017

**Д.В. Куделин, Т.Н. Несиоловская, А.Б. Ветошкин**

## **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ РЕЗИН В СЛОЖНО-НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ ПРИ НАЛИЧИИ КОНЦЕНТРАТОРА НАПРЯЖЕНИЙ**

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: kvmbaikal@yandex.ru, nesiolovskayatn@ystu.ru, vetoshkinab@ystu.ru

*Исследованы особенности формирования прочностных свойств резин в сложно-напряженном состоянии при наличии концентратора напряжений. Установлено, что испытания в условиях сложнонапряженного состояния приводят к существенному различию в поведении резин на основе кристаллизующихся и аморфных каучуков. Выявлены особенности разрушения резин в исследованном режиме нагружения.*

**Ключевые слова:** сложнонапряженное состояние, сопротивление раздиру, резиновая диафрагма, сферический индентор

Эластомерная часть большого числа резинотехнических изделий (РТИ), эксплуатационные характеристики которых определяются способностью резины противостоять внешним механиче-

ским воздействиям, чаще всего работает в сложных условиях нагружения, вызванных, с одной стороны, неравномерностью напряжений и деформаций в материале, с другой – наличием раз-

ного рода дефектов. Природа этих дефектов может быть различной. Это могут быть трещины сетки старения и механические повреждения, возникающие в процессе эксплуатации изделия, технологические дефекты, а так же конструктивные особенности изделия, например, перепускные отверстия мембран, ребра жесткости, крепежные отверстия и т. д. Как правило, именно эти дефекты и являются причиной разрушения материала и, следовательно, причиной выхода изделия из строя.

Известно, что величина сопротивления раздиру, определяющая способность материала сопротивляться местным концентрациям напряжения, в условиях одноосного растяжения во многом определяется способностью резин к ориентации и тяжеобразованию в зоне опасного дефекта [1]. В этой связи интересным представляется исследование особенностей формирования прочностных свойств резин в сложнонапряженном состоянии при наличии концентратора напряжений, при котором течение ориентационных процессов при нагружении протекает иначе [2].

Многообразие условий работы резинотехнических изделий, а также требований, предъявляемых к ним, приводит к широкому диапазону каучуков, используемых для их изготовления. Поскольку охватить весь спектр эластомеров не представляется возможным, объектами исследования были выбраны вулканизаты каучуков, широко применяющихся в промышленности РТИ – кристаллизующегося СКИ-3 и аморфного СКМС-30АРК. Исследовались как ненаполненные резины, так и наполненные техническим углеродом марки N339 в количестве 10 – 50 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Сложнонапряженное состояние реализовывалось методом продавливания круглой резиновой диафрагмы шарообразным индентором [3]. Концентрация напряжений создавалась путем нанесения сквозного надреза длиной 2 мм в центральной части диафрагмы. Испытания при одноосном растяжении проводили по методике, разработанной на кафедре ХТПП ЯГТУ. Образцы для испытания представляли собой полоски размером 120 × 15 × 2 мм, на длинной стороне которых выполнялся надрез глубиной 2 мм.

Дополнительно, для оценки влияния режима нагружения на сопротивление раздиру резин рассчитывали индекс изменения данного показателя  $\Delta B_{изм}$ :

$$\Delta B_{изм} = \frac{B_{сложн}}{B_{одноосн}}, \quad (1)$$

где  $B_{сложн}$  – сопротивление раздиру в сложнона-

пряженном состоянии, кН/м;  $B_{одноосн}$  – сопротивление раздиру при одноосном растяжении, кН/м.

Как видно из данных, представленных в таблице, введение технического углерода во всех случаях приводит к увеличению сопротивления раздиру. При этом характер изменения данного показателя определяется условиями испытания. При одноосном растяжении, как и ожидалось, более высокими значениями сопротивления раздиру обладают резины на основе кристаллизующегося каучука СКИ-3, обладающего значительной способностью к тяжеобразованию. Причем данная зависимость наблюдается как для ненаполненных, так и для наполненных вулканизатов.

**Таблица**

**Сопротивление раздиру резин (B, кН/м) и индексы изменения показателя сопротивления раздиру**  
**Table. Tear resistance of rubbers (B, kN/m) and indexes of change in an indicator of tear resistance**

Тип каучука	Содержание наполнителя, мас. ч./100 мас. ч. к-ка					
	0	10	20	30	40	50
	одноосное растяжение					
СКИ-3	80	100	130	170	163	147
СКМС-30АРК	13	20	37	40	49	59
	сложнонапряженное состояние					
СКИ-3	46	55	65	85	84	118
СКМС-30АРК	41	116	136	171	194	256
	Индексы изменения показателя сопротивления раздиру					
СКИ-3	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,8
СКМС-30АРК	3,2	5,8	3,7	4,3	4,0	4,3

При испытании в условиях сложнонапряженного состояния поведение резин меняется. Если ненаполненные резины обладают сопоставимой величиной сопротивления раздиру, то уже минимальные дозировки наполнителя (10 мас. ч.) приводят к 2-х кратному увеличению данного показателя для вулканизатов СКМС-30АРК, при этом рост сопротивления раздиру резин на основе СКИ-3 не превышает 10 %.

Анализ индекса  $\Delta B_{изм}$  наглядно показывает, что изменение режима нагружения негативно сказывается на сопротивлении раздиру вулканизатов СКИ-3 ( $\Delta B_{изм} < 1$ ). При этом для резин на основе СКМС-30АРК наблюдается обратная зависимость – рост данного показателя.

Столь существенные различия в поведении резин обусловлены, по всей видимости, тем, что при испытании в условиях сложнонапряженного состояния на начальной стадии деформирования происходит разрушение исходной надмолекулярной структуры материала с последующим образованием надмолекулярных структур, ориен-

тированных в окружном, относительно центра образца, направлении. При дальнейшем растяжении, когда напряжение в вершине надреза достигает критического, дефект должен прорасти в радиальном направлении: по прямой от центра к периферии образца. Однако предварительная ориентация макромолекул способствует изменению направления роста надреза на окружное, при котором трещина растет за счет «расслаивания» надмолекулярных структур. Последнее оказывается наиболее характерным для резин на основе СКИ-3 (рисунок), для которого предварительная ориентация в окружном направлении, до начала разрушения, протекает в наибольшей степени.

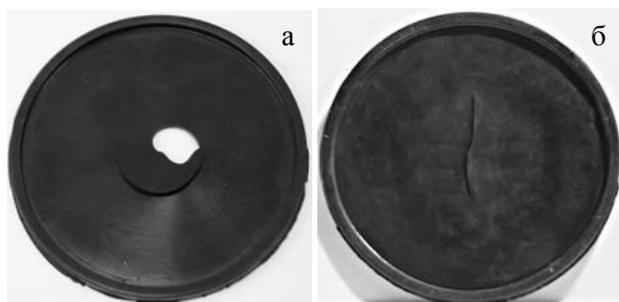


Рис. Характер разрушения диафрагм: а – диафрагма на основе каучука СКИ-3, б – диафрагма на основе каучука СКМС-30АРК

Fig. Character of diaphragms destruction: а – diaphragm based on SKI-3 rubber; б – diaphragm based on SKMS-30ARK rubber

Для резин на основе некристаллизующихся каучуков с высокой степенью разветвленности макромолекул предварительная ориентация ока-

зывается незначительной, и трещина растет, в основном, в радиальном направлении. При этом макромолекулы, расположенные в аморфных областях (т.е. не связанные в надмолекулярные структуры до начала разрушения) имеют возможность сориентироваться и образовать структуры, направленные перпендикулярно направлению прорастания дефекта.

Полученные результаты открывают новые пути совершенствования рецептур резинотехнических изделий, условия эксплуатации которых предполагают контакт с твердыми телами, вызывающими механические повреждения, технологические дефекты, либо имеющих конструкционно обусловленные концентраторы напряжений, например, перепускные отверстия мембран, ребра жесткости, крепежные отверстия и т.д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Зуев Ю.С.** Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия. 1980. 288 с.; **Zuev U.S.** Destruction of polymers at conditions typical for operation. М.: Khimiya. 1980. 288 p. (in Russian).
2. **Бартенев Г.М., Френкель С.Я.** Физика полимеров. Л.: Химия. 1990. 432 с.; **Bartenev G.M., Frenkel S.Ya.** Physics of polymers. L.: Khimiya. 1990. 432 p. (in Russian).
3. **Куделин Д.В., Несиоловская Т.Н., Ветошкин А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 97 – 100; **Kudelin D.V., Nesiolovskaya T.N., Vetoshkin A.B.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 97 – 100 (in Russian).

Кафедра химии и технологии переработки полимеров

А.Б. Капранова, А.А. Петров, М.Н. Бакин, А.И. Зайцев

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КРАТЕРА В СЛОЕ СЫПУЧЕЙ СРЕДЫ ПОСЛЕ УДАРА ОДИНОЧНОЙ ЧАСТИЦЫ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: kap@yars.free.net, pa2311@gmail.com, bmn-town@yandex.ru, zaicevai@ystu.ru

*Предложенное описание процесса расширения кратера в слое сыпучей среды после ударного взаимодействия с одиночной частицей до начала распада «короны» дисперсного материала позволяет найти функции высоты и толщины для его образующегося всплеска в зависимости от изменяющегося радиуса воронки.*

**Ключевые слова:** ударное взаимодействие, сферическая частица, кратер в слое сыпучей среды, радиус расширяющейся воронки, высота и толщина всплеска, угол естественного откоса

Исследования ударных взаимодействий дисперсных систем различной природы в основном касаются жидкостных объектов. Интерес к подобному рода задачам, но сформулированным для твердых дисперсных сред, объясняется возможностью применения соответствующих математических описаний для разработки инженерных методов расчета смесительного оборудования различных типов. К рассмотрению предлагается проблема моделирования условного этапа II (рис. 1) – проникновения в неподвижный слой сыпучей среды начальной высоты  $h_0$  одиночной сферической частицы – расширения «кратерной» воронки после завершения первого (I) – ее ударного входа в данный слой с образованием всплеска при наличии этапа III – распада этого всплеска. Радиус  $R_c$  налетающей частицы плотностью  $\rho_c$  значительно превышает размеры составляющих элементов сыпучего слоя. Сложность описания промежуточного этапа II ударного взаимодействия указанных объектов связана с тем, что практически любая из характеристик движения «атакуемой» среды и самой одиночной частицы является функцией от временного параметра [1]. Считается, что сферическая частица имеет свободную поверхность, соответствующую радиальной вертикальной высоте  $\Delta h = \xi R_c$ , где  $\xi$  – опытная константа. Пусть  $R(t)$  – расширяющийся радиус кратера с образованием всплеска, при котором данная частица провалилась в сыпучий материал на высоту  $(h_0 - \delta - h_{cc}(t))$ ;  $h_{cc}(t)$  – расстояние от твердого основания на дне сыпучего слоя до его уплотненной зоны толщиной  $\delta$  [2].

Для этапа II образование всплеска в форме полого цилиндра (рис. 1) с внутренним радиусом  $R(t)$ , толщиной стенки  $l(t)$  и высотой  $H_B(t)$  характеризуется уравнением потока массы сыпучего материала в виде

$$l(t) \frac{dH_B(t)}{dt} = (h_0 - \delta) \frac{dR(t)}{dt}, \quad (1)$$

которое при известной зависимости  $H_B(R(t))$  по-

зволяет рассчитать  $l(R(t))$ .

Явный вид функции  $l(R(t))$  может быть определен из уравнения баланса объемов сыпучего материала (рис. 1), которое принимает форму

$$H_B(t)l(t)[2R(t) - l(t)] = R_c^2 [h_0 - \delta - h_{cc}(t)] + \frac{4}{3}R_c^3 - \frac{\Delta h^2}{3}(3R_c - \Delta h) + [R^2(t) - R_c^2][h_0 - \delta - h_{cc}(t) - 2R_c + \Delta h] \quad (2)$$

Тогда с учетом  $\Delta h = \xi R_c$  и  $h_{cc}(t) = (h_0 - \delta) R_c^2 / R^2(t)$  в приближении  $l(t)R(t) \gg l^2(t)$  при обозначении  $a = R_c^3 [4/3 - \xi^2(1 - \xi/3)]$  и  $b = h_0 - \delta + R_c(\xi - 2)$  из (2) получим

$$H_B(t) = \frac{1}{l(t)} \left[ \frac{a + bR_c^2}{R(t)} + bR(t) \right], \quad (3)$$

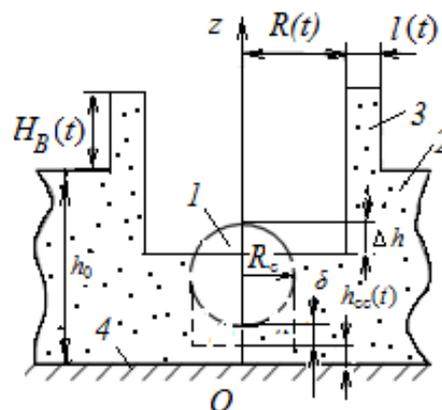


Рис. 1. Упрощенная расчетная схема этапа расширения кратера в слое сыпучей среды после ударного взаимодействия с одиночной частицей: 1 – сферическая частица; 2 – слой сыпучей среды; 3 – всплеск дисперсного материала; 4 – поверхность подложки

Fig. 1. Simplified design scheme of expansion phase of crater in a layer of bulk material after the impact interaction with a single particle: 1 – spherical particle; 2 – layer of bulk material; 3 – spike of dispersed material; 4 – substrate surface

После подстановки в (1) результата дифференцирования по временному параметру выражения (3) в виде зависимости  $dH_B(t)/dt$  имеем

$$l^{-1}(t)dl(t) = \{R_c^2 - ab^{-1} + [1 - (h_0 - \delta)b^{-1}]R^2(t)\} [R_c^2 + ab^{-1} + R^2(t)]^{-1} dR(t). \quad (4)$$

Интегрирование (4) при введении  $c=(R_c^2 - ab^{-1})[1 - (h_0 - \delta)b^{-1}]^{-1}$  и  $d=R_c^2 + ab^{-1}$  позволяет определить связь между  $l(t)$  и  $R(t)$  в форме

$$l(t) = l_0 \exp\{[1 - b^{-1}(h_0 - \delta)][R(t) + d^{-1/2}(c + d) \arctan(d^{-1/2}R(t))]\}, \quad (5)$$

где  $l_0$  – максимальная толщина всплеска.

Подстановка (5) в (3) задает функциональную зависимость  $H_B(R(t))$ . Значение  $l_0$  рассчитывается согласно приближенному выражению  $\operatorname{tg}\varphi = (l_0 - l_t)/H_{B\tau}$  для угла естественного откоса  $\varphi$  сыпучей среды, которое обычно примерно равно углу ее внутреннего трения  $\varphi_0$ . Здесь  $l_t$  и  $H_{B\tau}$  – значения толщины и высоты стенки всплеска цилиндрического полого профиля определяются из (5) и (3) в момент  $\tau$  – времени его образования, соответствующего формированию кратерной воронки радиусом  $R(\tau) = R_\tau$ . Значение  $\tau$  вычисляется при моделировании ударного входа одиночной частицы в сыпучий слой на условном этапе I.

Поиск явного вида функции  $R(t)$  связан с решением задачи Коши, сформулированной на основе уравнения энергетического баланса, когда полная энергия сферической частицы при ударном взаимодействии со слоем сыпучего материала равна энергии его деформации  $E_c = E_g$ , где  $E_c$  задается суммой кинетической энергии налетающей частицы массой  $m_c = 4\pi\rho_c R_c^3/3$  и потенциальной энергии при ее продвижении на расстояние  $(h_0 - \delta - h_{cc}(t))$

$$E_c = m_c v_1^2 / 2 - m_c g [h_0 - \delta - h_{cc}(t)], \quad (6)$$

Значение  $E_g$  определяется суммой кинетических энергий – расширения воронки в радиальном направлении, подъема всплеска массой  $m_1$ , движения уплотненного слоя толщиной  $\delta$  и массой  $m_2$ , а также потенциальными энергиями – вертикального выхода всплеска высотой  $H_B(t)$  и снижения слоя толщиной  $\delta$  и массой  $m_{20}$  в направлении дна (рис. 1) с учетом значения скорости движения  $v_{\delta 1}$  деаэрированного слоя вблизи контактной поверхности «атакующей» частицы и сыпучего материала

$$E_g = \frac{1}{2} m_1 \left( \frac{dR(t)}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_1 \left( \frac{dH_B(t)}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 v_{\delta 1}^2 + m_1 g \frac{H_B(t)}{2} - m_{20} g \frac{\delta}{2}, \quad (7)$$

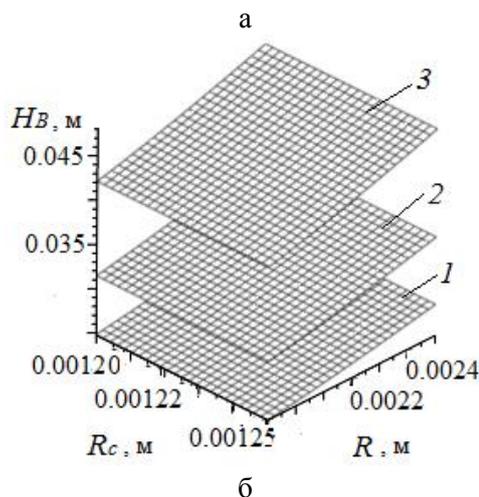
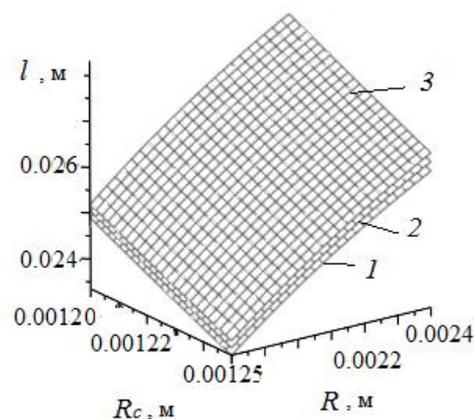


Рис. 2. Зависимости, характеризующие всплеск сыпучего материала: а -  $l=l(R,R_c)$ ; б -  $H_B = H_B(R,R_c)$ ; 1 -  $h_0=0,20$  м; 2 -  $h_0=0,25$  м; 3 -  $h_0=0,33$  м

Fig. 2. Depending characterizing the spike of dispersed material: а -  $l=l(R,R_c)$ ; б -  $H_B = H_B(R,R_c)$ ; 1 -  $h_0=0.20$  m; 2 -  $h_0=0.25$  m; 3 -  $h_0=0.33$  m

Значения скорости движения сферической частицы после удара  $v_1(t)$ , толщины уплотненного слоя  $\delta$  и  $v_{\delta 1} = (\lambda + 2\mu)/\rho_T$  в (6), (7) рассчитываются из модели этапа I для ударного входа одиночной частицы в указанный сыпучий слой. Здесь  $\lambda$  и  $\mu$  – коэффициенты Ламэ;  $\rho_T$  – истинная плотность вещества твердой дисперсной среды. Задавая  $m_1 = \alpha_2 \rho_T \pi H_B(t) l(t) [2R(t) - l(t)]$  и  $m_2 = \alpha_2 \rho_T \pi \delta R_c^2$ ;  $m_{20} = \alpha_{20} \rho_T \pi \delta R_c^2$  с учетом порозности  $\alpha_2$  и ее начального значения  $\alpha_{20}$  для уплотненного слоя толщиной  $\delta$ , приравнивание правых частей (6) и (7) приводит к следующему дифференциальному уравнению относительно  $R(t)$ . При этом граничная задача формулируется из условия начала распада всплеска при  $R(0) = R_{\min}$  и  $R(\tau) = R_\tau$ . Таким образом, предложенное описание процесса расширения воронки на условном этапе I ударного взаимодействия одиночной частицы с сыпучим слоем позволяет определить все характеристики процесса, необходимые для анализа распада образующейся «короны» всплеска твердого дисперсного материала (этап III).

В качестве иллюстрации рассмотрен пример расширения кратера в слое пшена после ударного входа в него дробинки (рис. 2, а, б): для физико-механических характеристик среды – значений порозности  $\alpha_{20}=0,54$ ;  $\alpha_2=0,56$ ; коэффициентов Ламэ  $\lambda=1,1 \cdot 10^4$  Па и  $\mu=0,5 \cdot 10^4$  Па; истинной плотности вещества  $\rho_T=1,34 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и параметров одиночной частицы – плотности  $\rho_c=4,89 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; начальной скорости входа в слой  $v_0=24$  м/с при и изменении в следующих пределах радиуса частицы  $R_c=(1,00-1,25) \cdot 10^{-3}$  м; радиуса кратера  $R=(1,8-2,4) \cdot 10^{-3}$  м; начальной высоты слоя  $h_0=(0,20-0,33)$  м.

Таким образом, в соответствии с полученными расчетными показателями для процесса образования кратера в слое сыпучей среды после удара одиночной частицы (рис. 1) наблюдается рост толщины стенки всплеска  $l$  для сыпучего материала или с уменьшением размера «атакующей» его дробинки, или с возрастанием начальной высоты  $h_0$  слоя среды (поверхности 1-3 для зависимости  $l(R, R_c)$  на рис. 2, а). Кроме того, как следует из рис. 2, б для функции  $H_B(R, R_c)$ , высота вспле-

ска сыпучей среды слабо зависит от радиуса сферической частицы и получается тем больше, чем выше слой твердого дисперсного материала. Причем получено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, когда, например, при ударном взаимодействии одиночной дробинки радиусом  $R_c=1,25 \cdot 10^{-3}$  м с пшеном высотой  $h_0=0,33$  м образовавшийся всплеск имеет высоту  $H_B=4,3 \cdot 10^{-2}$  м и толщину  $l=2,2 \cdot 10^{-2}$  м с размером кратерной воронки  $R=2,4 \cdot 10^{-3}$  м. Соответствующие расчетные значения, как следует из рис. 2, а, б, равны  $H_B=4,81 \cdot 10^{-2}$  м и  $l=2,01 \cdot 10^{-2}$  м.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Зайцев А.И., Быгев Д.О.** Ударные процессы в дисперсно-пленочных системах. М.: Химия. 1994. 176 с.; **Zaitsev A.I., Bytev D.O.** Shock processes in the disperse-film systems. M.: Khimiya. 1994. 176 p. (in Russian).
2. **Капанова А.Б., Лебедев А.Е., Дубровин А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 99-101; **Kapranova A.B., Lebedev A.A., Dubrovin A.V.** // Izv. Vyzh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 10. P. 99-101 (in Russian).

Кафедра теоретической механики

УДК 622.34

**А.В. Цыплов, В.Е. Мизонов, Н.Н. Елин**

### МЕТОД ГИДРАВЛИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ТРЕХФАЗНЫХ ПОТОКОВ В СКВАЖИНАХ СИСТЕМ ГИДРОДОБЫЧИ ГОРНО-ХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

(Ивановский государственный политехнический университет,  
Ивановский государственный энергетический университет)  
e-mail: mizonov46@mail.ru

*Разработана математическая модель движения смеси воды, воздуха и частиц руды в кольцевом канале пульпоподъемной колонны гидродобывочной скважины и ее компьютерная реализация, позволяющая исследовать влияние различных параметров процесса на показатели его эффективности. Сопоставление результатов расчета с данными промышленных испытаний показало их хорошее совпадение. Установлено, что эксплуатация гидродобывочной скважины для заданной величины подачи эрлифтного воздуха возможна, в зависимости от конкретных условий, при одном, двух, или трех различных режимах, технико-экономические показатели которых сильно отличаются друг от друга.*

**Ключевые слова:** гидродобывочная скважина, трехфазная смесь, водородная пульпа, газосодержание, дебит

К наиболее перспективным способам добычи глубокозалегающего сырья для химической промышленности относится метод скважинной гидродобычи, при котором по межтрубному пространству, образованному пульпоподъемной ко-

лонной и добычным снарядом, происходит подъем трехфазной смеси воды, руды и воздуха.

В настоящее время не существует надежных общепризнанных универсальных методов гидравлического расчета трехфазных потоков.

Однако для частных случаев, представляющих практический интерес, вполне возможно создать инженерную методику расчета используя некоторые предположения и допущения.

Если рассматривать реальный трехфазный поток как двухфазный газожидкостный с жидкой фазой в виде суспензии, в которой частицы твердой фазы диспергированы в воде, то дифференциальное уравнение Бернулли для такого потока имеет вид [1]:

$$-\frac{dp}{dl} = \lambda_m \times \frac{w_m^2}{2D} \left[ \frac{\beta_1^2}{\varphi_1} \times \rho_1 + \frac{\beta_2^2}{\varphi_2} \times \rho_2 \right] + (\varphi_1 \times \rho_1 + \varphi_2 \times \rho_2) \times g \times \frac{dh}{dl} + \frac{d}{dl} \left[ \left( \frac{\beta_1^2}{\varphi_1} \times \rho_1 + \frac{\beta_2^2}{\varphi_2} \times \rho_2 \right) \times w_m^2 \right] \quad (1)$$

где  $p$  – давление,  $w$  – скорость,  $\beta$  – объемная расходная концентрация фазы, равная отношению объемного расхода фазы к объемному расходу смеси,  $\varphi$  – объемная истинная концентрация фазы, равная отношению объема, занимаемого фазой к объему смеси,  $\lambda$  – коэффициент гидравлического сопротивления,  $\rho$  – плотность,  $D$  – эквивалентный диаметр канала,  $h$  – глубина,  $l$  – длина; индекс «1» относится к жидкости, «2» – к газу, «m» – к смеси.

Существует множество методик расчета величин  $\varphi$  и  $\lambda$ , необходимых для интегрирования уравнения (1), обзор и критический анализ которых применительно к газлифтным скважинам, представлен в [2].

Предположим, что в рассматриваемом процессе гидродобычи частицы твердой фазы, диспергированные в воде, движутся со скоростью, меньшей скорости воды на величину скорости осаждения этих частиц в неподвижной воде. Скорость осаждения частицы  $w_d$  эквивалентным диаметром  $d_e$  определяется с учетом коэффициента формы частицы  $k_f$  и коэффициента, учитывающего влияние стенок  $k_w$  [3]:

$$w_d = k_w \cdot k_c \cdot w_o, \quad (2)$$

где  $w_o$  – скорость осаждения одиночной частицы в неограниченном объеме, которая рассчитывается по известным формулам в зависимости от режима ее обтекания [3].

Обозначив долю объема жидкой фазы, занятой частицами твердой примеси  $f_r$ , а воды –

$$f_w (f_r + f_w = 1),$$

запишем выражения для фактических скоростей воды и твердых частиц:

$$w_r = w_w - w_d = Q_r / (\varphi_1 \cdot f_r \cdot F); \quad w_w = Q_w / (\varphi_1 \cdot f_w \cdot F), \quad (3)$$

где  $F$  – площадь поперечного сечения канала,  $\varphi_1$  – истинная объемная концентрация жидкости (смеси воды и частиц руды) в потоке трехфазной смеси.

Из этих формул следует, что

$$f_r = \frac{1}{1 + \frac{Q_w \times (w_w - w_d)}{Q_r \times w_w}}; \quad f_w = 1 - f_r. \quad (4)$$

Плотность жидкой фазы рассчитывается по формуле

$$\rho_1 = \rho_r \cdot f_r + \rho_w \cdot f_w. \quad (5)$$

На рис. 1 показаны результаты численного исследования влияния крупности частиц руды на их истинное объемное содержание в потоке водорудной пульпы и на плотность пульпы.

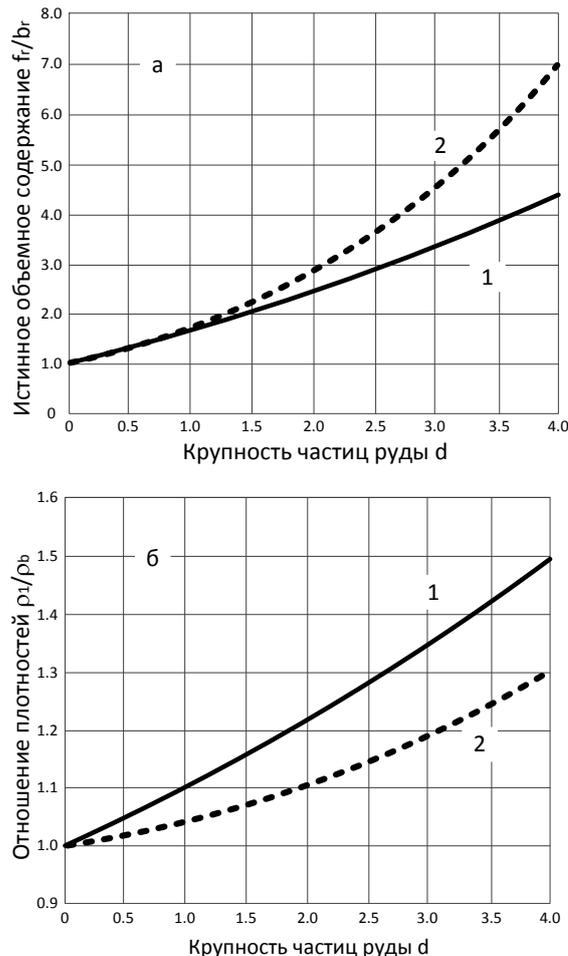


Рис. 1. Влияние крупности частиц на отношение  $f_r/b_r$  (а) и  $\rho_1/\rho_b$  (б): концентрация руды в пульпе: 1 – 0,05; 2 – 0,02  
Fig. 1. Influence of particle size on the ratio  $f_r/b_r$  (a) and  $\rho_1/\rho_b$  (б): concentration of ore in a pulp: 1 – 0.05; 2 – 0.02

На рис. 1а на оси ординат представлено отношение истинной концентрации руды, рассчитанной по формуле (4) к величине расходной концентрации, не учитывающей разности скоростей воды и руды –  $b_r$ , а на рис. 1б – отношение плотности пульпы, рассчитанной по формуле (5) к «расходной» плотности  $\rho_b = \rho_r \cdot b_r + \rho_w \cdot b_w$ . Из графиков видно, что игнорирование разницы скоростей частиц руды и воды может привести к существенным

ошибкам при гидравлическом расчете пульпоподъемной колонны.

Для расчета вязкости суспензий существует много методик, критический анализ которых представлен в [4]. Следуя рекомендациям данной работы, воспользуемся методом Манлея – Мэнсона

$$\mu_1 = \mu_w \cdot (1 + 2,5 \cdot f_r + 10,5 \cdot f_r^2). \quad (6)$$

Сложность расчета трехфазного потока в рассматриваемой постановке заключается в том, что для вычисления  $f_r$  и  $f_w$  по формуле (4) необходимо знать скорости  $w_r$  и  $w_w$ , которые зависят от истинной объемной концентрации жидкой фазы  $\phi_1$ , а она, в свою очередь, зависит от плотности и вязкости водородной пульпы, рассчитываемых по формулам (5) и (6), в которые входят  $f_r$  и  $f_w$ . Поэтому расчет гидравлических характеристик трехфазного потока проводится методом последовательных приближений. Сначала (в первом приближении, индекс 0) полагаем величины  $f_r$  и  $f_w$  равными расходным объемным концентрациям

$$f_{r0} = Q_r / (Q_r + Q_w); \quad f_{w0} = 1 - f_{r0}, \quad (7)$$

что соответствует предположению  $w_r = w_w$  ( $w_d = 0$ ).

Рассчитываем плотность и вязкость жидкой фазы, затем – ее истинную объемную концентрацию. Полученную величину  $\phi_1$  используем для вычисления уточненных значений  $f_r$  и  $f_w$  по формулам (4) – (7). Данная процедура повторяется до тех пор, пока разница между двумя последующими результатами вычислений  $f_r$  станет меньше допустимой погрешности. Практический опыт выполнения таких расчетов показывает, что вычислительный процесс отличается быстрой сходимостью и, в большинстве случаев, бывает достаточно 2...3 итераций.

Идентификация параметров модели (1)–(7) заключается в поиске среднего эквивалентного диаметра частиц  $d_e$ . В первом приближении эта величина может быть определена по результатам лабораторных исследований скорости осаждения частиц, взятых из добытых проб. Однако в реальных условиях диапазон размеров частиц бывает весьма широк, а формы их разнообразны. Поэтому в процессе расчета приходится проводить адаптацию модели к фактическим данным. Причем, при изменении геометрических и физических свойств руды такую адаптацию необходимо повторять.

Метод расчета (1)–(7) реализован в виде компьютерной программы «Гидродобыча». Верификация модели проводилась на примере скважины № 6 Большетроицкого железорудного месторождения. Ствол скважины имеет искривленную форму. Расстояние от устья до забоя по вертикали 635 м, по оси ствола – 645 м, расстояние от устья до места ввода эрлифтного воздуха – 344 м. Диаметр пульпоподъемной колонны 245×12 мм, гид-

родобычного снаряда – 89×9 мм. Средний эквивалентный диаметр частиц руды плотностью 4000 кг/м<sup>3</sup> составлял, по данным лабораторных исследований, 0,2 мм, а их массовая концентрация в водородной пульпе – 2,3%.

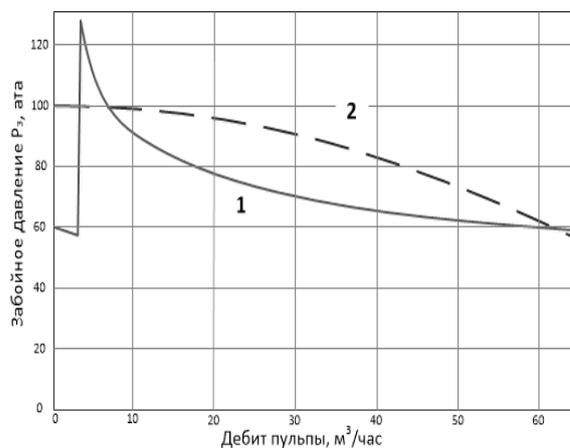


Рис. 2. Зависимость забойного давления от дебита гидродобычной скважины: 1 – расчет пульпоподъемной колонны по предлагаемой методике; 2 – расчет гидродобычного снаряда  
Fig. 2. Dependence of the bottom-hole pressure on the debit of hydromining well: 1 – calculation of the slurry pipeline on proposed method; 2 – calculation of hydromining machine

Исследования скважины проводились при постоянной величине удельного расхода воздуха, определяемого как отношение расхода воздуха на эрлифт к дебиту скважины по водородной пульпе, равному 39,13 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

На рис. 2 представлены результаты расчетов по предлагаемой методике зависимости величины забойного давления от дебита пульпы для данной скважины (кривая 1). Резкое увеличение забойного давления, происходящее при дебите 3,2 м<sup>3</sup>/час, объясняется тем, что при этом дебите скорость воды становится достаточной для выноса твердых частиц данного размера и плотности. На самом деле это увеличение происходит не скачком, а постепенно в некотором диапазоне дебитов, который тем шире, чем шире гранулометрический состав руды. То есть, по мере увеличения дебита, поток воды сначала захватывает и поднимает самые мелкие частицы, а затем все более крупные.

На этом же рисунке показаны расчетные величины забойного давления, полученные из гидравлического расчета гидродобычного снаряда (кривая 2). Так как гидродобычный снаряд представляет собой опускную трубу, по которой от устья к забою движется вода, то расчет его не представляет трудностей. Очевидно, что возможные режимы работы скважины соответствуют точкам пересечения кривых 1 и 2. Расчеты показывают, что для данной скважины при данном удельном расходе воздуха таких режимов три, из

которых первые два с дебитами 3,2 и 7,5 м<sup>3</sup>/час имеют очень низкие технико-экономические показатели. На практике важно обеспечить режим эксплуатации с наибольшим дебитом. Разработанные методика расчета и ее компьютерная реализация в виде программы «Гидродобыча» позволяют найти такие режимы.

Достоверность результатов, получаемых с помощью разработанной методики, проверялась путем сопоставления расчетных и фактических дебитов скважин №№ 6, 7. По расчету фактического режима работы скважины №6 на модели был получен дебит скважины по пульпе 62,0 м<sup>3</sup>/час, при этом результаты измерений показали фактический дебит 60,0 м<sup>3</sup>/час. По расчету фактического режима работы скважины №7 на модели был получен дебит скважины по пульпе 228,5 м<sup>3</sup>/час, при этом результаты измерений показали фактический дебит 215,7 м<sup>3</sup>/час.

Кафедра прикладной математики

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Мамаев В.А., Одишария Г.Э., Клапчук О.В., Точигин А.А., Семенов Н.И.** Движение газожидкостных смесей в трубах. М.: Недра. 1978. 270 с.;  
**Мамаев V.A., Odishariya G.E., Klapchuk O.V., Tochigin A.A., Semenov N.I.** Movement of gas-liquid mixtures in tubes. M.: Nedra. 1978. 270 p. (in Russian).
2. **Brill J.P., Mukherjee H.** Multiphase flow in wells. Henry L. Doherty Fund of AIME Society of Petroleum Engineers Inc. Richardson, Texas. 1999. 157 p.
3. **Романков П.Г., Курочкина М.И., Мозжерин Ю.Я., Смирнов Н.Н.** Процессы и аппараты химической промышленности. Л.: Химия. 1989. 560 с.;  
**Romankov P.G., Kurochkina M.I., Mozzherin Yu.Ya., Smirnov N.N.** Processes and devices of chemical industry. L.: Khimiya. 1989. 560 p. (in Russian).
4. **Бретшнайдер Ст.** Свойства газов и жидкостей. М.-Л.: Химия. 1966. 640 с.;  
**Bretshnaiyder St.** Properties of gases and liquids. M.-L.: Khimiya. 1966. 640 p. (in Russian).

УДК 546.46:542.913

З.Г. Малышева, Т.Н. Судзиловская, Е.А. Смирнова

## СИНТЕЗ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИДА МАГНИЯ

(Ярославский государственный технический университет)  
e-mail: smirnovaea@ystu.ru

*Разработана методика получения тонкодисперсного гидроксида магния из месторождений подземных рассолов, установлено влияние температуры, затравки и поверхностно-активных веществ на структуру и размер частиц.*

**Ключевые слова:** гидроксид магния, синтез, подземные рассолы, фильтруемость осадка

Одним из продуктов комплексной переработки подземных рассольных месторождений является мелкодисперсный гидроксид магния, имеющий пластинчатую структуру. Широкое применение гидроксида магния в различных областях народного хозяйства обуславливает актуальность и необходимость дальнейших разработок по исследованию его свойств и методов синтеза. Обычно для получения гидроксида магния используются в качестве исходного сырья чистые химические реактивы [1-4].

Целью данной работы является синтез тонкодисперсного гидроксида магния с прогнозируемыми характеристиками, которые соответствуют требованиям к производству и контролю качества лекарственных средств, из месторождений подземных рассолов.

Исследуемые образцы минеральной природной воды рассольных месторождений содержали ионы магния с концентрацией 5532,8 мг/дм<sup>3</sup>, а также ионы других металлов (кальция, натрия, меди, цинка, железа, кобальта, никеля, марганца, хрома). Перед осаждением гидроксида магния образец исследуемой минеральной воды очищали от тяжелых металлов. Затем, добавляя раствор аммиака, поднимали рН до 11–13 и осаждали гидроксид магния путем введения рассчитанного количества осадителя при интенсивном перемешивании. Скорость вращения мешалки составляла 500 об/мин, продолжительность перемешивания 10 мин. Осаждение проводили при температуре 60°C. Для созревания осадка полученный раствор оставляли на 2 суток, причем в течение этого срока несколько раз подогревали до 70°C, а затем промывали дистиллированной водой до рН 7 и сушили при температуре 120°C. Получался плохо фильтруемый раствор. Эффекта структурирования

не наблюдалось, осадок содержал большое количество гелеобразной массы. Осаждение раствором гидроксида натрия с массовой долей 40 % не привело к желаемому результату.

Для структурирования осадка применили метод введения затравки и поверхностно-активного вещества (ПАВ). В качестве затравки использовали насыщенный раствор гидроксида магния и мелкокристаллический оксид магния. В качестве поверхностно-активного вещества применяли коллоидные растворы белка и крахмала разной концентрации. Осаждение гидроксида магния проводили раствором гидроксида натрия с массовой долей 40% в присутствии затравки и поверхностно-активного вещества в интервале температур 60–90°C по вышеописанной методике. Синтез гидроксида магния проводили при стехиометрическом соотношении компонентов.

Исследование влияния температуры осаждения на свойства получаемого осадка показало, что наиболее структурированный осадок гидроксида магния, легко поддающийся фильтрации, образуется при температуре 90°C. Концентрацию гидроксида магния и оксида магния изменяли в интервале  $2 \cdot 10^{-5}$  –  $2 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Обе затравки дали примерно одинаковые результаты. Наиболее структурированный осадок, поддающийся фильтрации, образуется при концентрации затравки  $3 \cdot 10^{-6}$  –  $6 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Для предотвращения роста кристаллов в реакционную смесь вводили поверхностно-активное вещество в количестве 1–2 % от исходной массы реакционной смеси.

Размер частиц полученного порошка гидроксида магния, микрофотография которого представлена на рисунке, определяли на растровом электронном микроскопе Supra 40.

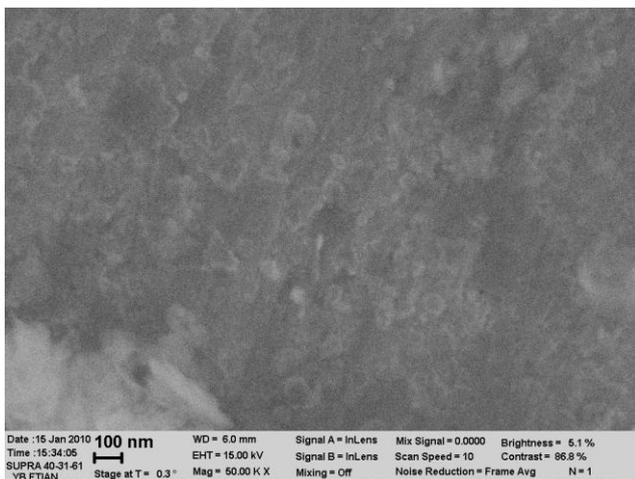


Рис. Микрофотография частиц  $Mg(OH)_2$ , полученного в присутствии крахмала

Fig. Micro photos of  $Mg(OH)_2$  particles obtained in the presence of starch

Гидроксид магния, полученный по оптимальной технологии при использовании в качестве ПАВ крахмала, состоит, в основном, из тончайших пластинчатых частиц размером 100–200 нм.

Кафедра общей и физической химии

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Rodriguez J.A.** Synthesis, properties and applications of oxide nanomaterials. John Willey & Sons. Inc., publication. 2007. 718 p.
2. RU 2415811 C2, C01F5/22, МПК7 C01F5/14. Способ получения нанометрического монодисперсного и стабильного гидроксида магния и получаемый продукт. / Мантинес М.Х.М., Бенавидес П.Р. (МХ). Оpubл. 10.11.2010; RU 2415811 C2, C01F5/22. Method of obtaining nanometric monodisperse and stable magnesium hydroxide and derived product. Publish.: 10-11-2010.
3. RU 2422364 C2, C01F5/14, МПК7. Способ получения микро- и/или нанометрического гидроксида магния. Гордон Е.П., Коротченко А.В. (RU). Оpubл. 10.02.2011; RU 2422364 C2, C01F5/14. Method of obtaining micro-and/or nanometric magnesium hydroxide. Gordon E.P., Korotchenko A.V. (RU). Publish.: 10.02.2011.
4. **Зыков Д.И., Косвинцев О.К., Лановецкий С.В., Пойлов В.З.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 57-61; **Zykov D.I., Kosvintsev O.K., Lanovetskiy S.V., Poylyov V.Z.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 57-61 (in Russian).

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

**Имашева Н.М., Ионова В.А.**

N-арилкарбаматы и их производные в синтезе гетероциклических соединений ..... 3

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

**Морозова Е.В., Якунина И.Е., Кобраков К.И., Блохин И.В., Шумский А.Н., Атрощенко Ю.М.**

Анионные аддукты 2-окси-3,5-динитропиридина в конденсации Манниха .....23

**Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Фролов А.С., Шабалина Д.А., Скотникова Н.Е.**

Синтезы на основе гидропероксида изопропилтолуола .....26

**Раскильдина Г.З., Сулейманова А.М., Казакова А.Н., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.,  
Злотский С.С.**

Каталитический синтез алкоксинорборнанов .....29

**Янкина И.Г., Малука Л.М.**

Метрологическое обоснование редокс-потенциометрического метода определения ванадия в сырой нефти и продуктах ее переработки .....33

**Бобровникова А.А., Черкасова Т.Г.**

Фортриамидлантана(III) динитратотетра(гексаметилфосфор-триамид)лантана(III) .....36

**Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Кузьмина К.И.**

Термодинамика сольватации иона серебра(I) в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил .....39

**Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Страхов И.С., Штильман М.И.**

Кинетика окислительной полимеризации N-фенил-1,4-фенилендиамина .....41

**Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И.**

Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов в плазме смесей HCl с инертными и молекулярными газами .....45

**Пантелеева В.В., Шейн А.Б.**

Импеданс анодных процессов на FeSi-электроде в растворе серной кислоты .....48

**Володарский М.В., Макаров С.В., Макарова А.С.**

Взаимодействие уксусной кислоты с неорганическими пероксидами .....53

**Мальцев Г.И., Романова В.В., Свиридов В.В., Кручинина Н.Е.**

Гидрофильно-гидрофобные свойства поверхностно-активных аминов .....56

**Давыдова О.И., Трусова Т.А., Агафонов А.В.**

Влияние поверхностно-активных веществ различной природы на седиментационную устойчивость и свойства электрореологических жидкостей .....66

**Селиванова Н.М., Макарова Д.В., Галяметдинов Ю.Г.**

Эффекты влияния добавок длинноцепочного спирта на процессы самоорганизации неионного ПАВ и люминесценцию ионов лантаноидов .....70

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,  
теоретические основы)

**Поленов Ю.В., Егорова Е.В., Макарова Е.В.**

Получение никельсодержащих покрытий на углеродном волокне с использованием диоксида тиамоурины в качестве восстановителя .....75

<b>Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю.</b> Получение синтетического LTA цеолита из механоактивированных смесей метакаолина .....	79
<b>Таныгин А.В., Забродина Н.А., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.</b> Сорбенты на основе соединений алюминия и кальция для очистки газов от хлороводорода .....	84
<b>Соколова Н.А., Шевелев А.В., Макаров В.М.</b> Получение и свойства магнитно-твердых ферритов из гальваношламов .....	88
<b>Донцов М.Г., Кузьмичева Е.В., Парфенюк В.И.</b> Состав поверхностных слоев на титане ВТ1-0 до и после химического полирования .....	91
<b>Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.</b> Электроосаждение сплава цинк-никель из оксалатных и пирофосфатных электролитов .....	95
<b>Пименова А.М., Гришина Е.П., Борзова Е.В., Кудрякова Н.О.</b> Влияние природы аниона на коррозию алюминиевой фольги в имидазольных ионных жидкостях при повышенной температуре.....	98
<b>Сахатова Г.С., Алиев Н.У., Ермаганбетов М.Е., Жантасов М.К.</b> Эфиросилкаты как замедлители схватывания цементных растворов.....	103
<b>Сорокина А.В., Фридман О.А., Панов Ю.Т.</b> Релаксация напряжений в ацетатцеллюлозных пластиках.....	105
<b>Ибрагимов А.А., Мешалкин В.П., Ягафарова Я.А., Ширязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н.</b> Интенсификация 2,2- и 2,3-диметилбутанами процесса изомеризации <i>n</i> -гексана в среде ионной жидкости состава $BMIm-Al_2Cl_7$ .....	108
<b>Кузнецов С.А., Феофанова О.Н., Кольцов Н.И.</b> Синтез на титаносиликатных катализаторах биологически разлагаемых олигомеров на основе эфиров рапсового масла .....	113
<b>Куделин Д.В., Несиоловская Т.Н., Ветошкин А.Б.</b> Особенности формирования прочностных свойств резин в сложно-напряженном состоянии при наличии концентратора напряжений .....	116
<b>Капранова А.Б., Петров А.А., Бакин М.Н., Зайцев А.И.</b> Моделирование процесса образования кратера в слое сыпучей среды после удара одиночной частицы .....	119
<b>Цыплов А.В., Мизонов В.Е., Елин Н.Н.</b> Метод гидравлического расчета трехфазных потоков в скважинах систем гидродобычи горно-химического сырья.....	121

#### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

<b>Мальшева З.Г., Судзиловская Т.Н., Смирнова Е.А.</b> Синтез тонкодисперсного гидроксида магния .....	125
---	-----

CONTENTS

REVIEWS

**Imasheva N.M., Ionova V.A.**

N-arylcarbamates and their derivatives in synthesis of heterocyclic compounds ..... 3

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid  
and high-molecular compounds )

**Morozova E.V., Yakunina I.E., Kobrakov K.I., Blokhin I.V., Shumskiy A.N., Atroshchenko Yu.M.**

Anionic adducts of 2-hydroxy-3,5-dinitropyridine in Mannich condensation .....23

**Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Koshel G.N., Frolov A.S., Shabalina D.A., Skotnikova N.E.**

Syntheses on base of hydroperoxide of isopropyltoluene .....26

**Raskil'dina G.Z., Suleymanova A.M., Kazakova A.N., Grigor'eva N.G., Kutepov B.I., Zlotkiy S.S.**

Catalytic synthesis of alkoxybornanes .....29

**Yankina I.G., Maluka L.M.**

Metrological foundation of redox-potentiometric method of vanadium determinatin in crude oil and in products of its processing.....33

**Bobrovnikova A.A., Cherkasova T.G.**

Thermal analysis of tetra (isothiocyanato) diaminechromate(III) of dinitratotetra (hexamethylphosphor-triamide) of lanthanum (III) .....36

**Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Kuz'mina K.I.**

Thermodynamics of solvation of silver (I) ion in methanol-acetonitrile mixed solvents .....39

**Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Strakhov I.S., Shtilman M.I.**

Kinetics of oxidative polymerization of N-phenyl-1,4-phenylene diamine .....41

**Murin D.B., Efremov A.M., Svetsov V.I.**

Probability of heterogeneous recombination of atoms in plasma of HCl mixtures with inert and molecular gases .....45

**Panteleeva V.V., Shein A.B.**

Impedance of anodic processes on FeSi-electrode in sulphuric acid solution.....48

**Volodarskiy M.V., Makarov S.V., Makarova A.S.**

Interaction of acetic acid with inorganic peroxides .....53

**Maltsev G.I., Romanova V.V., Sviridov V.V., Kruchinina N.E.**

Hydrophylic-hydrophobic properties of surface-active amines .....56

**Davydova O.I., Trusova T.A., Agafonov A.V.**

Influence of surface-active substances of different nature on sedimentation stability and properties of electrorheological fluids .....66

**Selivanova N.M., Makarova D.V., Galyametdinov Yu.G.**

Effects of influence of long-chain alcohol additives on self-organization processes of non-ionic surfactant and lanthanides ions luminescence .....70

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.  
Theoretical fundamentals)

**Polenov Yu.V., Egorova E.V., Makarova E.V.**

Formation of nickel-containing coatings on carbon fiber by means of thiourea dioxide as reducing agent .....75

**Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu.**

Preparation of synthetic lta zeolite from mechanically activated mixtures of metakaolin.....79

<b>Tanygin A.V., Zabrodina N.A., Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E.</b> Sorbents based on aluminum and calcium compounds for gas purification from hydrogen chloride .....	84
<b>Sokolova N.A., Shevelev A.V., Makarov V.M.</b> Production and properties of hard-magnetic ferrites from electroplating sludge .....	88
<b>Dontsov M.G., Kuzmicheva E.V., Parfenyuk V.I.</b> Composition of surface layers on VT1-0 titanium before and after chemical polishing .....	91
<b>Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V.</b> Electrodeposition of zinc-nickel alloy from oxalate and pyrophosphate electrolytes .....	95
<b>Pimenova A.M., Grishina E.P., Borzova E.V., Kudryakova N.O.</b> Influence of anion nature to aluminium foil corrosion in imidazolium ionic liquids at higher temperature .....	98
<b>Sakhatova G.S., Aliev N.U., Ermaganbetov M.E., Zhantasov M.K.</b> Ether-acids as cement setting retarders .....	103
<b>Sorokina A.V., Fridman O.A., Panov Yu.T.</b> Stress relaxation in plastics of cellulose acetate .....	105
<b>Ibragimov A.A., Meshalkin V.P., Yagafarov Ya.A., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Rakhimov M.N.</b> Intensification of n-hexane isomerization process by 2,2- and 2,3-dimethylbutanes in medium of ion liquid of BMIm-Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> composition.....	108
<b>Kuznetsov S.A., Feofanova O.N., Koltsov N.I.</b> Synthesis of biodegradable oligomers on base of rapeseed oil esters on titanium-silicate catalysts .....	113
<b>Kudelin D.V., Nesiolovskaya T.N., Vetoshkin A.B.</b> Features of formation of rubbers strength properties in complex-strained state in presence of tension concentrator.....	116
<b>Kapranova A.B., Petrov A.A., Bakin M.N., Zaitsev A.I.</b> Simulation of formation process of crater in layer of granular material after impact of single particle .....	119
<b>Tzyplov A.V., Mizonov V.E., Yelin N.N.</b> Method of hydraulic calculation of three-phase flows in wells of hydromining systems.....	121

#### SHORT COMMUNICATIONS

<b>Malysheva Z.G., Sudzilovskaya T.N., Smirnova E.A.</b> Synthesis of fine-dispersed magnesium hydroxide .....	125
---	-----

## A B S T R A C T S

*N.M. IMASHEVA, V.A. IONOVA***N-ARYLCARBAMATES AND THEIR DERIVATIVES IN SYNTHESIS OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS**

This review gives an overview of the advances in the use of some N-aryl carbamates derivatives for the synthesis of various nitrogen-, oxygen- and sulfur-containing heterocyclic compounds.

**Key words:** aromatic N-substituted carbamates, nitrogenous heterocycles, oxygen- and sulfur-containing heterocycles, heterocyclization reactions

*E.V. MOROZOVA, I.E. YAKUNINA, K.I. KOBRAKOV, I.V. BLOKHIN, A.N. SHUMSKIY, Yu.M. ATROSHCHENKO***ANIONIC ADDUCTS OF 2-HYDROXY-3,5-DINITROPYRIDINE IN MANNICH CONDENSATION**

The derivatives of 1,5-dinitro-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-2-ones were synthesized by Mannich condensation of anionic adducts of 2-hydroxy-3,5-dinitropyridine. The structure of obtained compounds was proved by NMR <sup>1</sup>H spectroscopy.

**Key words:** 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-2-ones, 2-hydroxy-3,5-dinitropyridine, Mannich reaction

*Yu.B. RUMYANTSEVA, E.A. KURGANOVA, G.N. KOSHEL, A.S. FROLOV, D.A. SHABALINA, N.E. SKOTNIKOVA***SYNTHESES ON BASE OF HYDROPEROXIDE OF ISOPROPYLTOLUENE**

A generalized scheme was given for transformation of the p-isopropyltoluene in a process of its liquid-phase oxidation. The opportunity of highly selective receipt was proved for cresol and acetone, dimethyltolylcarbinol and isopropenyltoluene -valuable products of organic synthesis obtained by the decomposition of the tertiary hydroperoxide of isopropyltoluene.

**Key words:** liquid phase oxidation, isopropyltoluene, hydroperoxide, cresol, isopropenyltoluene

*G.Z. RASKIL'DINA, A.M. SULEYMANOVA, A.N. KAZAKOVA, N.G. GRIGOR'EVA, B.I. KUTEPOV, S.S. ZLOTSKIY***CATALYTIC SYNTHESIS OF ALKOXYNORBORNANES**

The interaction of norbornene with alcohols was studied in the presence of H-beta appropriate zeolite catalyst proceeding with formation of appropriate ethers.

**Key words:** norbornene, zeolite, dimers, ethers

*I.G. YANKINA, L.M. MALUKA***METROLOGICAL FOUNDATION OF REDOX-POTENTIOMETRIC METHOD OF VANADIUM DETERMINATION IN CRUDE OIL AND IN PRODUCTS OF ITS PROCESSING**

Metrological research of a redox-potentiometric method of vanadium determination in an oil and oil products on compliance to requirements of intra laboratory control in a field of confirmation of compliance to the established metrological characteristics was carried out. Accuracy indicators (accuracy and precision) and repeatability (convergence) of results of the analysis were estimated, and also stability control by a method of control cards of Shukhart was accomplished.

**Key words:** metrological study, accuracy, correctness, precision, stability, Shuhard control cards

*A.A. BOBROVNIKOVA, T.G. CHERKASOVA***THERMAL ANALYSIS OF TETRA (ISOTHIOCYANATO) DIAMINECHROMATE(III) OF DINITRATOTETRA (HEXAMETHYLPHOSPHORTRIAMIDE) OF LANTHANUM (III)**

Coordination compound of  $[LaL_4(NO_3)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$  structure where  $L = OP(NMe_2)_3$  was synthesized and its thermal stability was studied in an air and inert atmosphere.

**Key words:** rare-earth elements, hexamethylphosphortriamide, thermo gravimetric analysis

*I.A. KUZ'MINA, V.A. SHARNIN, K.I. KUZ'MINA*

#### **THERMODYNAMICS OF SOLVATION OF SILVER (I) ION IN METHANOL-ACETONITRILE MIXED SOLVENTS**

Influence of methanol-acetonitrile mixed solvent composition ( $\chi_{AN} = 0.0\div 1.0$  mol. fraction) was studied on thermodynamics of silver ion (I) solvation. The replacement of MeOH by AN was established to result in an enhancement of  $Ag^+$  solvation due to energetic changes in solution. The analysis of thermodynamic characteristics of  $Ag^+$  transfer from MeOH into AN allows to assume that changes in a solvation state of  $Ag^+$  are almost completed at the concentration of acetonitrile more than 0.4 mol. fraction.

**Key words:** solvation, Gibbs energy, enthalpy, entropy, methanol-acetonitrile solvents, silver ion (I)

*Ya.O. MEZHUEV, Yu.V. KORSHAK, I.S. STRAKHOV, M.I. SHTILMAN*

#### **KINETICS OF OXIDATIVE POLYMERIZATION OF N-PHENYL-1,4-PHENYLENE DIAMINE**

The kinetics of oxidation of N-phenyl-1,4-phenylene diamine with ammonia peroxydisulfate was studied in an aqueous solution by potentiometric method. The absence of autocatalysis was established. For the first time, the chain mechanism of poly aniline formation was proved.

**Key words:** polyaniline, oxidative polymerization, N-phenyl-1,4-phenylenediamine, ammonia peroxydisulfate, mechanism

*D.B. MURIN, A.M. EFREMOV, V.I. SVETTSOV*

#### **PROBABILITY OF HETEROGENEOUS RECOMBINATION OF ATOMS IN PLASMA OF HCl MIXTURES WITH INERT AND MOLECULAR GASES**

Dependences of the heterogeneous recombination probability of chlorine and hydrogen atoms on the glass in a plasma zone were revealed as a function of the initial composition of HCl mixtures with Ar, He, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> at the using the combination of methods of plasma diagnostic and modeling.

**Key words:** plasma, radiation, intensity, excitation, recombination, hydrogen chloride, probability, modeling

*V.V. PANTELEEVA, A.B. SHEIN*

#### **IMPEDANCE OF ANODIC PROCESSES ON FeSi-ELECTRODE IN SULPHURIC ACID SOLUTION**

Electrochemical behavior of FeSi-electrode in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at anodic potentials from 0 up to 2.2 V was investigated using impedance spectroscopy method. Impedance spectra were treated taking into consideration the presence of oxide film mainly consisted of SiO<sub>2</sub> on electrode surface. The dependence of equivalent electric circuit parameters on the electrode potential was analyzed. Oxide film thickness was calculated.

**Key words:** iron silicide, anodic dissolution, passivation, impedance

*M.V. VOLODARSKIY, S.V. MAKAROV, A.S. MAKAROVA*

#### **INTERACTION OF ACETIC ACID WITH INORGANIC PEROXIDES**

Comparative kinetic study of reaction between acetic acid and hydrogen peroxide, urea peroxide, sodium percarbonate or perborate was carried out. The influence of additives of boric acid on the oxidation rate of acetic acid and formation of peracetic acid was studied. A scheme of reactions between peroxides and acetic acid was suggested in the presence of boric acid.

**Key words:** acetic acid, boric acid, hydrogen peroxide, urea peroxide, perborate, percarbonate

*G.I. MALTSEV, V.V. ROMANOVA, V.V. SVIRIDOV, N.E. KRUCHININA*

#### **HYDROPHYLIC-HYDROPHOBIC PROPERTIES OF SURFACE-ACTIVE AMINES**

Process of micelle formation was studied for (F<sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) salts of surface-active (PAV) quarternary ammonium and pyridine bases, tertiary secondary and primary alkylamines with length of a hydrocarbonic radical (C<sub>8</sub>–C<sub>18</sub>) in water and organic (cyclohexane; benzene; furan; 1,1-dichloroethane; 1,2-dichloroethane; benzonitrile; furfural) phases at temperatures of 298–328 K. Hydrophilic–hydrophobic correlation (GOS), coefficient of hydrophilicity, changes in thermodynamic functions for micelle formation in organic and water phases were calculated. It was established that the micelle formation of investigated alkylamines is spontaneous ( $\Delta G_{M(o/w)}^{\circ} < 0$ ) and exothermic ( $\Delta H_{(o/w)}^{\circ} < 0$ ) process which is accompanied by increase in both absolute value of entropy ( $S_{(w)}^{\circ}$ ) and positive values of change in entropy ( $\Delta S_{(w)}^{\circ} > 0$ ) that is it caused by interaction of ionogen groups of PAV with molecules of polar solvent. On the contrary, in an organic phase an entropy ( $S_{(o)}^{\circ}$ ) decreases that leads to increase in absolute values of negative value of change in entropy ( $\Delta S_{(o)}^{\circ} < 0$ ). On the base of the revealed characteristics of hydrophilic–hydrophobic properties the classification was proposed for their target application as surface-active reagents.

**Key words:** micelle formation, hydrophilic, hydrophobic, surface active, amine, increment, entropy, exothermic

*O.I. DAVYDOVA, T.A. TRUSOVA, A.V. AGAFONOV*

### **INFLUENCE OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES OF DIFFERENT NATURE ON SEDIMENTATION STABILITY AND PROPERTIES OF ELECTORHEOLOGICAL FLUIDS**

The effect of small additions (from 1 to 4 wt.%) of surfactants of different nature- oleic acid, succinimide, stearyl methacrylate, sodium dodecyl sulfate- on sedimentation stability of suspensions prepared on the base of titanium dioxide in polydimethylsiloxane was studied. Surfactants introducing was carried out on two schemes: adsorption on powder surface of disperse phase and dispersion in disperse medium. The influence of concentration and introduction method of surfactants on dielectric properties and electro-rheological activity of electro-rheological liquids was considered.

**Key words:** electro-rheological liquids, surfactants, dielectric properties, sedimentation

*N.M. SELIVANOVA, D.V. MAKAROVA, Yu.G. GALYAMETDINOV*

### **EFFECTS OF INFLUENCE OF LONG-CHAIN ALCOHOL ADDITIVES ON SELF-ORGANIZATION PROCESSES OF NON-IONIC SURFACTANT AND LANTHANIDES IONS LUMINESCENCE**

The processes of self-organization of decaethylene glycol monododecyl ether ( $C_{12}EO_{10}$ , where  $EO_{10} = (-O-CH_2-CH_2)_{10}$ ) in the presence of long-chain alcohol additives - decanol  $C_{10}H_{21}OH$  in a wide concentration range from 0.2 to 1.5 mol were investigated. The effects of decanol on the adsorption parameters, size and aggregation numbers of micelles were analyzed. According to data on the critical concentration of micelle formation the optimal composition of micelle composition was found for effective solubilization of fluorescent probe based on Tb(III) and Eu(III) chelates.

**Key words:** non-ionic surfactants, lanthanide ions, decanol, micellar aggregate, micelle critical concentration, luminescence

*Yu.V. POLENOV, E.V. EGOROVA, E.V. MAKAROVA*

### **FORMATION OF NICKEL-CONTAINING COATINGS ON CARBON FIBER BY MEANS OF THIOUREA DIOXIDE AS REDUCING AGENT**

The possibility of the use of thiourea dioxide for the formation of nickel and nickel-palladium coatings on a carbon fiber was shown. It was found, that in the absence of sensitization and activation stages nickel coating is X-ray amorphous, irregular in thickness and intermittent. At the use of palladium chloride as activating agent the formation of crystal phase of solid solution of nickel-palladium is possibly on the surface of carbon fibre.

**Key words:** carbon fiber, nickel, palladium, thiourea dioxide, X-ray diffraction, scanning atomic force microscopy

*N.E. GORDINA, V.Yu. PROKOF'EV*

### **PREPARATION OF SYNTHETIC LTA ZEOLITE FROM MECHANICALLY ACTIVATED MIXTURES OF METAKAOLIN**

Regularities of LTA zeolite synthesis from mixtures of metakaolin, sodium hydroxide and aluminum oxide undergone to dry mechanochemical activation were revealed. The optimal synthesis conditions which provide the product obtained with LTA phase content more than 90% were found. At these conditions the crystallites size was 30-40 nm at the minimum level of defectiveness of around 0.1%.

**Key words:** metakaolin, zeolite, mechanochemical synthesis, crystal lattice, defectiveness

*A.V. TANYGIN, N.A. ZABRODINA, V.Yu. PROKOF'EV, N.E. GORDINA*

### **SORBENTS BASED ON ALUMINUM AND CALCIUM COMPOUNDS FOR GAS PURIFICATION FROM HYDROGEN CHLORIDE**

The preparation steps and the main characteristics were studied for sorbents based on aluminum and calcium compounds for purification processes of gases from HCl vapors. Change in phase composition of systems was studied after mechanical activation of mixtures of oxide/hydroxide aluminum and oxide/carbonate calcium. The mechanochemical activation was shown to result in a formation of new phase of tricalcium hydroaluminat only for mixture of CaO and  $Al(OH)_3$ . Adsorbents obtained from aluminum hydroxide and calcium oxide were shown to have the maximum absorption capacity on HCl vapors.

**Key words:** adsorbent, mechanochemical activation, hydrogen chloride

*N.A. SOKOLOVA, A.V. SHEVELEV, V.M. MAKAROV*

### **PRODUCTION AND PROPERTIES OF HARD-MAGNETIC FERRITES FROM ELECTROPLATING SLUDGE**

The article presents the study on the factors study promoting the synthesis of magnetic- hard ferrites from electroplating sludge of different composition and from  $BaCO_3$  - wastes of electrolytes recovery of alkaline batteries.

**Key words:** galvanic sludge, barium ferrite, magnetic-hard materials

**M.G. DONTSOV, E.V. KUZMICHEVA, V.I. PARFENYUK**  
**COMPOSITION OF SURFACE LAYERS ON VT1-0 TITANIUM BEFORE AND AFTER CHEMICAL POLISHING**

The composition of the surface layers formed during the chemical polishing of VT1-0 titanium was studied by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The film after chemical polishing was shown to keep amorphous and it consists of a number of solution components and corrosion products.

**Key words:** chemical polishing, titanium, surface films, titanium oxide

**R.F. SHEKHANOV, S.N. GRIDCHIN, A.V. BALMASOV**  
**ELECTRODEPOSITION OF ZINC-NICKEL ALLOY FROM OXALATE AND PYROPHOSPHATE ELECTROLYTES**

Processes of electrodeposition of zinc-nickel alloy from oxalate and pyrophosphate electrolytes were investigated. The possibility of obtaining the good-quality electroplating was shown at current densities from 0.5 to 5.0 A/dm<sup>2</sup>.

**Key words:** electrodeposition, electrolytes, binary alloys, zinc, nickel, corrosion

**A.M. PIMENOVA, E.P. GRISHINA, E.V. BORZOVA, N.O. KUDRYAKOVA**  
**INFLUENCE OF ANION NATURE TO ALUMINIUM FOIL CORROSION IN IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS AT HIGHER TEMPERATURE**

Corrosion and electrochemical behaviour of aluminium foil with natural oxide film was studied in ionic liquids – 1-n-butyl-3-methylimidazolium salts with various anions at 85°C by means of electrochemical impedance spectroscopy, atomic force microscopy and voltammetry. The corrosion process was shown to proceed on mechanism of pitting formation. Moreover, both passivation and activation of the pittings are possible in depending on anion nature of ionic liquid. Investigated ionic liquids form the series of corrosion activity: BMIImCl >> BMIImOTf > BMIImN(Tf)<sub>2</sub> ≥ BMIImPF<sub>6</sub>.

**Key words:** aluminium, ionic liquid, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy

**G.S. SAKHATOVA, N.U. ALIEV, M.E. ERMAGANBETOV, M.K. ZHANTASOV**  
**ETHER-ACIDS AS CEMENT SETTING RETARDERS**

It is shown that the alkaline salts of acid-ester can be used as surfactant additives for hydrophobic cements, porous and cellular lightweight concrete with improved physical and technical properties of finished products. It is found that ether-acids are high quality cement setting retarders at high temperatures of hardening. Ether-acids production by oxidation of liquid paraffin of Kazakh oil using heterogeneous catalysts can expand natural resource bases of valuable chemical products.

**Key words:** liquid paraffin, paraffin oxidation, carbonate-, oxy -and ether acids, cement setting retarders, cellular light-weight concretes

**A.V. SOROKINA, O.A. FRIDMAN, Yu.T. PANOV**  
**STRESS RELAXATION IN PLASTICS OF CELLULOSE ACETATE**

The temperature-time dependences of the stress relaxation of plasticized cellulose acetate, including the mode tension - relaxation at constant deformation - the removal of the load - were investigated. Recommendations are given on correction of manufacturing technology in order to provide dimensional stability and functional reliability.

**Key words:** plastics, cellulose acetate, plasticization, relaxation, stretching

**A.A. IBRAGIMOV, V.P. MESHALKIN, Ya.A. YAGAFAROV, R.R. SHIRIYAZDANOV,**  
**A.R. DAVLETSHIN, M.N. RAKHIMOV**  
**INTENSIFICATION OF N-HEXANE ISOMERIZATION PROCESS BY 2,2- AND 2,3-DIMETHYLBUTANES IN MEDIUM OF ION LIQUID OF BMIM-AL<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> COMPOSITION**

Results of studies of influence of high branched alkanes on parameters of n-hexane isomerization process were presented in a medium of chlor-aluminate ion liquid possessing super acidic properties. It was established that 2,2-dimethylbutane and 2,3-dimethylbutane are more effective initiators than mono-substituted compounds which were studied by us before. It was shown that 2,2-dimethylbutane promotes more essentially the acceleration of by-reactions of cracking and disproportionation than 2,3-dimethylbutane. Possible mechanism of isomerization of n-hexane is presented for medium of super acidic ionic liquid.

**Key words:** isomerization, initiator, ionic liquid, di-substituted isomers

*S.A. KUZNETSOV, O.N. FEOFANOVA, N.I. KOLTSOV*  
**SYNTHESIS OF BIODEGRADABLE OLIGOMERS ON BASE OF RAPESEED OIL ESTERS  
ON TITANIUM-SILICATE CATALYSTS**

A new method for producing biodegradable oligomers - ethoxylated esters based on vegetable triglycerides (rapeseed oil) and polyethylene glycol PEG-400 was developed using as catalysts mixed titanium -silicates. The method provides sufficient for commercialization of product yield and economically more advantageous conditions of synthesis (decrease in a temperature from 120-140 ° C to 80 ° C) compared to the currently used homogeneous alkaline and acidic catalysts. The possibility of using the obtained esters as lubricants was shown.

**Key words:** oxyethylated esters, titanium-silicate catalysts, physical properties, operating characteristics, biodegradability, lubricants

*D.V. KUDELIN, T.N. NESIOLOVSKAYA, A.B. VETOSHKIN*  
**FEATURES OF FORMATION OF RUBBERS STRENGTH PROPERTIES IN COMPLEX-STRAINED  
STATE IN PRESENCE OF TENSION CONCENTRATOR**

The features of formation of strength properties of rubbers in complex-strained state in the presence of the tension concentrator were investigated. It was shown, that tests at complex-strained conditions result in essential difference in a rubber behavior on the base of crystallizing and amorphous rubbers. Features of rubber destruction were revealed at the studied mode of loading.

**Key words:** complex-strained condition, tear resistance, rubber diaphragm, spherical indenter

*A.B. KAPRANOVA, A.A. PETROV, M.N. BAKIN, A.I. ZAITSEV*  
**SIMULATION OF FORMATION PROCESS OF CRATER IN LAYER OF GRANULAR MATERIAL  
AFTER IMPACT OF SINGLE PARTICLE**

The offered description of process expansion of crater in the layer of bulk material after the impact interaction with a single particle before the decay starting of "crown" of the dispersed material allows to find a function of the height and thickness for its forming spike depending on the varying radius of the crater.

**Key words:** impact interaction, spherical particle, crater in bulk media, expanding crater radius, spike height and thickness, natural slope angle

*A.V. TZYPLOV, V.E. MIZONOV, N.N. YELIN*  
**METHOD OF HYDRAULIC CALCULATION OF THREE-PHASE FLOWS IN WELLS  
OF HYDROMINING SYSTEMS**

A mathematical model was proposed for water-air-ore particles movement in a rink channel of slurry pipeline of hydromining well as well as its computer implementation allowing to study the influence of different process parameters on efficiency indicators. Good correlation between calculated data and data of industrial tests was shown. The airlift well operation at given value of airlift flow rate was found to be possible at one, two, or three different regimes the economical characteristics of which differ from each other strongly.

**Key words:** hydromining well, three-phase mixture, water-ore pulp, gas content, debit

*Z.G. MALYSHEVA, T.N. SUDZILOVSKAYA, E.A. SMIRNOVA*  
**SYNTHESIS OF FINE-DISPERSED MAGNESIUM HYDROXIDE**

A method of obtaining fine-dispersed magnesium hydroxide from underground brine deposits was developed. The influence of temperature, seed and surfactants on the structure and size of the particles was established.

**Key words:** magnesium hydroxide, synthesis, underground brines, precipitate filterability

## 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 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. В начале статьи (над ее названием) 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 дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 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. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовке 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.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

**К статье должны быть приложены:**

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

**Оформление литературных ссылок**

**ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), 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>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;  
**Martynov M.M.** // 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. 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.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- 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 ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

**При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.**

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 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 **10 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. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы 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.**

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются**

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**