

**Для цитирования:**

Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И. Получение полиариленэфиркетонов реакцией нуклеофильного замещения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 4–16.

**For citation:**

Salamov A.Kh., Mikitaev A.K., Beev A.A., Beeva J.A., Ligidov M.Kh., Pakhomov S.I. Polyaryleneethersulphones obtaining with reaction of nucleophilic substitution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 4–16.

УДК 541.6:547

**А.Х. Саламов, А.К. Микитаев, А.А. Беев, Д.А. Беева, М.Х. Лигидов, С.И. Пахомов**

Али Хасмагоматович Саламов (✉)

Кафедра химии, Ингушский государственный университет, ул. Магистральная, 39, м/о Гамурзиево, Назрань, Республика Ингушетия, Российская Федерация, 386132

E-mail: a.salamov2015@mail.ru (✉)

Абдулах Касбулатович Микитаев, Ауес Ахмедович Беев, Мухамед Хусенович Лигидов

Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация, 360004

E-mail: difenol@mail.ru, ligidov1953@mail.ru

Джультета Анатольевна Беева

Кафедра биохимии и химической экологии Института химии и биологии, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация, 360004

E-mail: d.beeva@mail.ru

Сергей Иванович Пахомов

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское шоссе, 31, Москва, Российская Федерация, 115409

E-mail: pakhomov@mail.ru

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ РЕАКЦИЕЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ\***

*В статье рассмотрены исследования влияния условий синтеза на молекулярную массу полиариленэфиркетонов (ПАЭК), получаемых реакцией нуклеофильного замещения активированного арилгалогенида. Подробно проанализированы работы, посвященные получению простых полиэфиров (ПАЭК и полиариленсульфонов) методом нуклеофильного замещения.*

**Ключевые слова:** синтез, полиариленэфиркетон, полиариленсульфон, нуклеофильное замещение

\* Обзорная статья

**A.Kh. Salamov, A.K. Mikitaev, A.A. Beev, J.A. Beeva, M.Kh. Ligidov, S.I. Pakhomov**

Ali Kh. Salamov (✉)

Department of Chemistry, Ingush State University, Magistralnaya str., 39, Gamurzievo, Nazran, 386132, Ingush Republic, Russia

E-mail: a.salamov2015@mail.ru (✉)

Abdulakh K. Mikitaev, Aues A. Beev, Mukhamed Kh. Ligidov

Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds, Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevskogo str., 173, Nalchik, 360004, Kabardino-Balkarskaya Republic, Russia

E-mail: difenol@mail.ru, ligidov1953@mail.ru

Julietti A. Beeva

Department of Biochemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry and Biology Education, H.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevskogo str., 173, Nalchik, 360004, Kabardino-Balkarskaya Republic, Russia

E-mail: d.beeva@mail.ru

Sergey I. Pakhomov

National Research Nuclear University "MIPhI", Kashirskoe highway, 31, Moscow, 115409, Russia

E-mail: pakhomov@mail.ru

## **POLYARYLENEETHERKETONES OBTAINING WITH REACTION OF NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION**

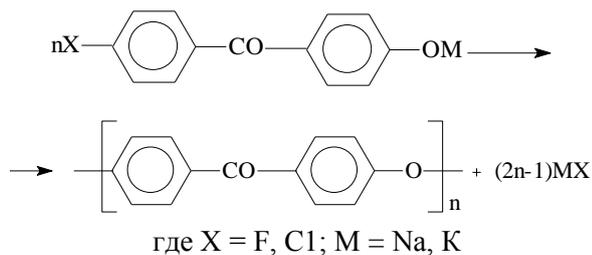
*The article deals with the study of influence of the synthesis conditions on the molecular weight of polyaryleneetherketones (PAEK), received with nucleophilic substitution reaction of activated aryl halide. The synthesis of PAEK with the nucleophilic substitution reaction carried out as partially hydrolyzed homopolycondensation of phenolates and aromatic dihalides containing a carbonyl group in the molecule and derivatives of polycondensation of aromatic bisphenols with activated aromatic dihalides, and aromatic nitro compounds. The nucleophilic substitution of halogen in aryldihalogen proceeds through formation of Meisenheimer complex, where the negative charge of the electron-electron ring stabilizes the group. The high efficiency of the synthesis of PAEK with nucleophilic substitution reaction is mainly determined with several factors, the main of which are: 1) the structure of the starting monomers; 2) the nature of the solvent; 3) the nature of phenolate; 4) side reactions. For these materials it was revealed that the ratio of nucleophilic and electrophilic reagents has pronounced effect on the molecular weight of the obtained polymer, without affecting the poly dispersion. PAEK synthesis processes are optimized by controlling the replacement of some of the monomers, the temperature and concentration of reactants change. It was shown that the polyarylene ether ketones and copolymers have a high thermal heat resistance, mechanical properties. They show considerable heat resistance in air, capable of forming a transparent film and melts. Thus, data of literature review show that the nucleophilic substitution reaction is promising for PAEK synthesis of various chemical structures and produces polymers having valuable properties.*

**Key words:** synthesis, polyaryleneetherketone, polyarylether, nucleophilic substitution

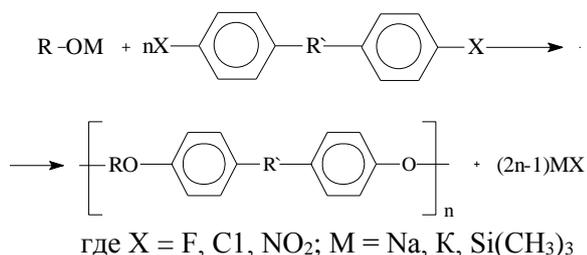
Существует несколько способов получения полиариленаэфиркетонов, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. Одним из таких способов является синтез ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения.

Синтез ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения осуществляют:

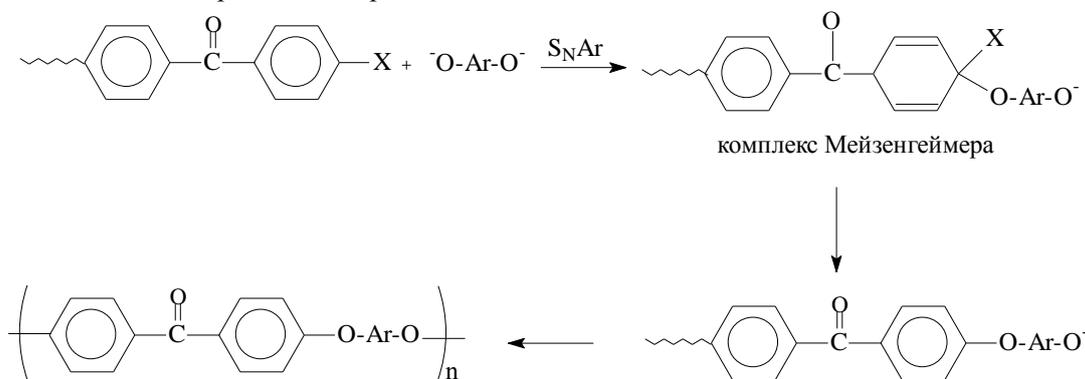
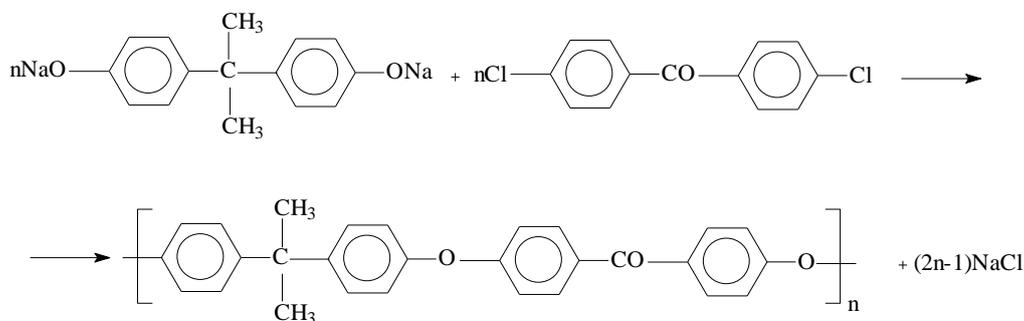
1) гомополиконденсацией фенолятов частично гидролизованных ароматических дигалогенидов, содержащих в молекуле карбонильную группу (схема 1);

Схема 1  
Scheme 1

2) поликонденсацией производных ароматических бисфенолов с активированными ароматическими дигалогенидами, а также ароматическими нитросоединениями (схема 2):

Схема 2  
Scheme 2

Нуклеофильное замещение галогена в арилдигалогенидах протекает через образование комплекса Мейзенгеймера, где отрицательный

Схема 3  
Scheme 3Схема 4  
Scheme 4

заряд кольца стабилизируется электроном электроноакцепторной группы (схема 3).

Первые публикации о синтезе ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения появились в 1967 г [1]. ПАЭК был синтезирован поликонденсацией натриевого биофенолята с активированным ароматическим дигалогенидом в среде диметилсульфоксида (ДМСО) при использовании Cu<sub>2</sub>O в качестве катализатора. В этом случае был получен низкомолекулярный ПАЭК по схеме 4.

Высокомолекулярный полимер в данной реакции не образуется, так как карбонильная группа, находящаяся в 4,4'-дихлорбензофеноле, является недостаточно сильной активирующей группой. Также был описан синтез ПАЭК различного химического строения и показано, что высокомолекулярный ПАЭК образуется при использовании 4,4'-дифторбензофенона вместо менее активного 4,4'-дихлорбензофенона (в этом случае нет необходимости применять катализатор).

Высокая эффективность проведения синтеза ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения в значительной степени определяется структурой исходных мономеров (ароматических бисфенолов и дигалогенидов) [2].

Эффективность осуществления синтеза ПАЭК по реакции нуклеофильного замещения зависит от ряда факторов. Рассмотрим главные из них.

*Структура исходных мономеров* [2].

Реакционная способность бисфенолов в реакциях по механизму нуклеофильного замещения обратно пропорциональна их кислотности. Таким образом, сильные электроотрицательные группы-акцепторы в бисфеноле ( $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{CO}-$ ) делокализуют отрицательный заряд на атоме кислорода, и тем самым снижают его реакционную способность, в то время, как электронодонорные группы ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{O}-$ ) увеличивают реакционную способность бисфенола. Наибольшей реакционной способностью обладают дигалогениды, имеющие в своем составе  $-\text{NO}_2-$  и  $-\text{SO}_2-$  группы, в меньшей степени активируют дигалогенидгруппы  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  и  $-\text{SO}-$ . В литературе обычно приводится следующий ряд подвижности галогенов в ароматических соединениях:  $\text{F} \gg \text{Cl} \gg \text{Br} \gg \text{I}$  [4]. Наибольшая активность фтора обусловлена его наибольшей электроотрицательностью.

Недостатком использования дихлорпроизводного является очень низкая скорость реакции, даже при высоких температурах реакция протекает очень медленно ( $\tau > 30$  ч). Также была показана возможность активации дигалогенидов цианогруппой ( $-\text{CN}-$ ) [3], пиридиновым циклом, префторалкильной ( $-(\text{CF}_2)_6-$ ) и фосфиноксидной группами ( $-\text{PO}-\text{C}_6\text{H}_5-$ ), тииооксалиновым бензоксазольным, бензимидазольным, антрахиновым циклами [5] и др. Более сильные активирующие свойства по сравнению с карбонильной группой показали  $\alpha$ -дикетонные группировки. С использованием дигалогенидов, содержащих  $\alpha$ -дикетонные группы, были получены полиэфир- $\alpha$ -дикетоны различного строения и сополимеры ПАЭК с полиэфир- $\alpha$ -дикетонами [6].

*Природа растворителя* [2].

Наиболее подходящими для синтеза ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения являются апротонные диполярные растворители, поскольку в них хорошо растворяются исходные мономеры, образующиеся феноляты бисфенолов, олигомеры с концевыми фенолятными группами и высокомолекулярный полимер. В отличие от протонных апротонные диполярные растворители в случае растворенных ионных соединений сольватируют, в основном катионы, оставляя анионы относительно свободными и сильно реакционно-способными. Это приводит к увеличению нуклеофильности нуклеофила, и следовательно, к очень сильному ускорению (на несколько порядков)

процесса поликонденсации. Для синтеза полимеров используют следующие апротонные диполярные растворители: диметилсульфоксид ДМСО, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон, сульфолан, диметилсульфон, дифенилсульфон, бензофенон. В первых пяти растворителях синтез осуществляют при температурах 150-230 °С, а в двух последних при температуре выше 300 °С (320-340 °С).

*Природа фенолята.*

Наряду со строением мономеров и природой растворителя, существенную роль в синтезе ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения играет также тип используемого фенолята. Обычно используют феноляты  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  [2] ввиду их лучшей растворимости в используемых растворителях по сравнению с фенолятами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , в тоже время, при использовании ароматических дихлорпроизводных, менее активный фенолят натрия стараются не применять. Однако, поскольку получение фенолятов, особенно калиевых, сопряжено с определенными техническими трудностями, их предпочитают получать в ходе синтеза, вводя в реакционную среду щелочи или карбонаты соответствующих щелочных металлов [7].

*Побочные реакции*

Синтез ПАЭК данным методом осуществляют в инертной среде (аргон или азот), так как с ростом температуры увеличивается склонность фенолятов к окислению кислородом воздуха. Присутствие воды способствует побочным процессам гидролиза (схема 5).

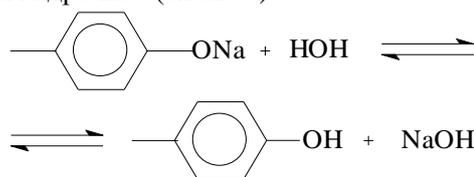


Схема 5  
Scheme 5

Образовавшаяся при этом гидроокись натрия может необратимо взаимодействовать с ароматическими дигалогенидами или концевыми атомами галоида в полимере (схема 6).

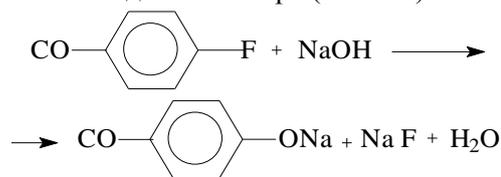


Схема 6  
Scheme 6

Побочные реакции нарушают стехиометрию мономеров, что приводит к резкому умень-

шению ММ полимеров. Для соблюдения стехиометрии при использовании водного раствора гидроксида натрия требуется точная дозировка щелочи, а также возникает необходимость удаления из зоны реакции большого количества воды. При использовании карбонатов нет необходимости в столь точной дозировке основания. Карбонаты могут быть взяты в избытке, а образовавшаяся в процессе реакции вода легко отгоняется в начале синтеза в виде азеотропа с толуолом, бензолом или хлорбензолом.

К побочным реакциям относятся также процессы ветвления и сшивания макромолекул, особенно актуальные при проведении синтеза в высококипящих растворителях типа дифенилсульфона при температурах выше 300 °С [8].

Важное значение имеют исследования, посвященные детальному изучению синтеза ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения. В работе [9] представлены данные об исследовании зависимости среднечисловой молекулярной массы от продолжительности синтеза для ПАЭК, полученных реакцией 4,4'-дифторбензофенона, 4,4'-дихлорбензофенона, с 1,3-бис(4'-хлорбензоил)бензолом. Молекулярная масса достигает максимального значения через 15 и 24 ч после начала отсчета времени синтеза, соответственно.

Как уже отмечалось, выбор растворителя является существенным фактором, определяющим качество полимера. Для синтеза аморфных ПАЭК и ряда полисульфонов широко используются растворители, которые обладают высокой температурой кипения и хорошей термической стабильностью, и в тоже время исключают осаждение полимера из раствора до достижения им высокой молекулярной массы. Что касается синтеза полукристаллических ПАЭК, то возникает проблема выбора растворителя. По причине своей кристалличности полимеры не сохраняются в растворе диплярного апротонного растворителя до достижения высокой, или даже средней молекулярной массы. Для преодоления этой проблемы поликонденса-

цию осуществляют при более высоких температурах и поэтому используют растворители, способные выдержать более высокие температуры без разложения по сравнению с ДМСО, ДМАА, сульфоланом. Использование дифенилсульфона (ДФС) в поликонденсации позволило осуществить синтез ПАЭК [10] при температуре, близкой к температуре плавления полимера. ДФС имеет температуру плавления равную 129 °С, устойчив до температуры своего кипения (379 °С) и является достаточно сильным растворителем, способным сохранить ПАЭК в растворе до тех пор, пока полимером не будет достигнута высокая молекулярная масса. Кроме того, использование в синтезе таких растворителей как ДФС, твердых при комнатной температуре, позволяет исключить стадию переосаждения полимера, поскольку в этом случае полимер выделяют из реакционной среды и очищают путем экстракции.

При взаимодействии 4,4'-дифторбензофенона с гидрохиноном, 4,4'-дигидроксибензофеноном, 1,4-бис(4'-гидроксибензоил)бензолом и др. в ДФС получены полимеры с высокими молекулярно-массовыми характеристиками. В отличие от поликонденсации в ДМАА, N-метилпирролидоне синтез высокомолекулярных полимеров в ДФС осуществляют при значительно более высоких температурах (300-350 °С по сравнению с 150-200 °С). В соответствии с работой [8] реакцию 4,4'-дифторбензофенона с 4,4'-дигидроксибензофеноном проводят при 335 °С в течение 2-3 ч, затем реакционную массу охлаждают, экструдируют в пленку, затем экстрагируют из пленки растворитель и остатки  $K_2CO_3$  и образовавшимся при реакции KF соответственно метанолом и водой (схема 7).

Незначительный избыток 4,4'-дифторбензофенона позволяет регулировать молекулярную массу полимера, блокируя концевые фенолятные группы. Синтез ПАЭК на основе 4,4'-дифторбензофенона в ДФС проводили при 260 °С в течение 16 ч, а затем при 330 °С в течение 6 ч с целью уменьшения процессов ветвления. Авторы

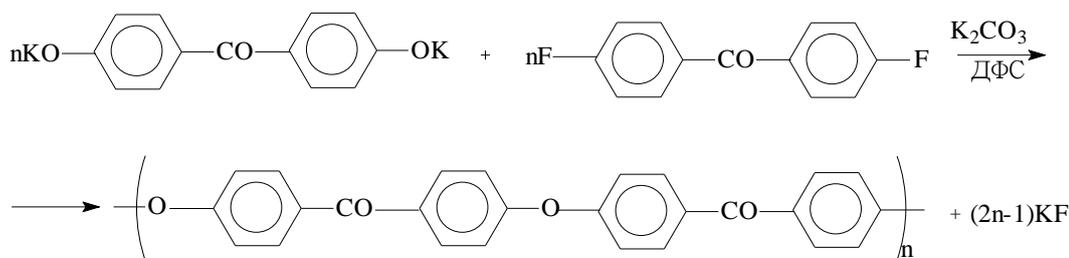


Схема 7  
Scheme 7

работы [11] считают, что ДМСО, сульфолан, дитолилсульфон, метилфенилсульфон, бензофенон, дибензотиофен и др. являются менее удачными растворителями для получения ПАЭК по данной схеме, поскольку процессы ветвления полимерной цепи становятся более выраженными. Реакция 4,4'-дифторбензофенона с калиевым фенолятом 4,4'-дигидроксибензофенона в сульфолане не приводит к образованию высокомолекулярного ПАЭК

из-за преждевременной кристаллизации полимера из раствора [2].

Широкоизвестный как «суперконструкционный полимер», ПАЭК получают нагреванием в токе азота эквимольных количеств 4,4'-дифторбензофенона и гидрохинона, тщательно измельченного  $K_2CO_3$ , взятого в небольшом избытке в ДФС. Реакцию осуществляют в следующем режиме: при 200 °С – 1 ч, при 320 °С – 1 ч (схема 8).

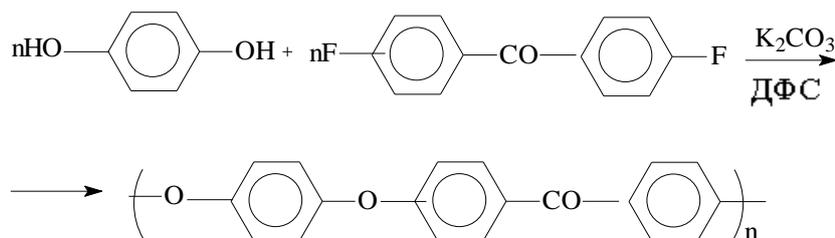


Схема 8  
Scheme 8

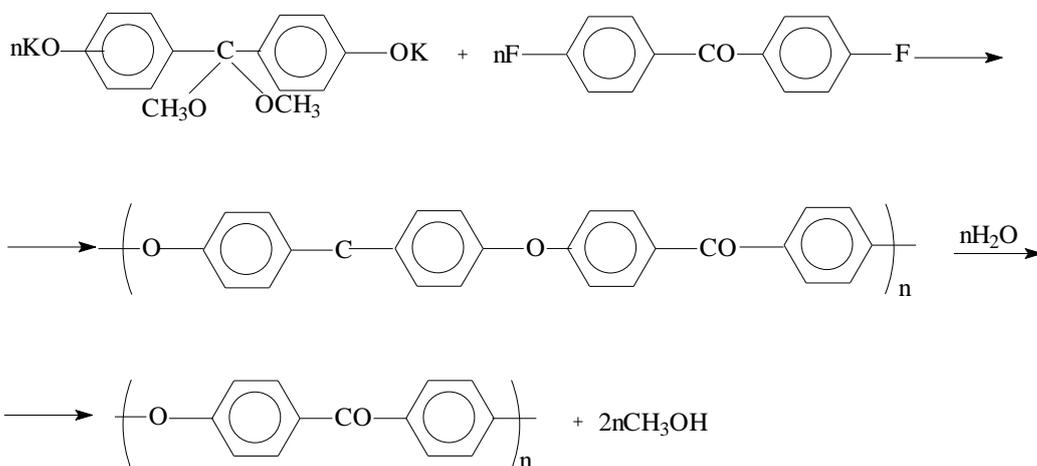


Схема 9  
Scheme 9

Жесткие условия синтеза ПАЭК обусловлены высокой кристалличностью и нерастворимостью этого полимера в обычных органических растворителях. К отрицательным моментам синтеза ПАЭК можно отнести высокую чувствительность калиевого фенолята гидрохинона к кислороду воздуха.

Имеются данные о синтезе ПАЭК с высокой степенью кристалличности в мягких условиях [12].

Синтез состоит из двух стадий (схема 9):

1) получение поликеталькетона реакцией 4,4'-дифторбензофенона с кеталем 4,4'-дигидроксибензофенона в присутствии  $K_2CO_3$  в ДМАА при 150–220 °С;

2) кислотный гидролиз полученного поликеталькетона.

Несомненно, большого внимания заслуживает синтез кардовых ПАЭК [5]. Кардовые группировки (то есть циклические боковые груп-

пировки, в которых по крайней мере один из атомов входит также в состав основной полимерной цепи) могут быть введены в полимерную цепь при использовании бисфенола соответствующего строения. Кардовые ПАЭК получают реакцией 4,4'-дифторбензофенона с фенолфталеином, 9,9-бис(4'-гидроксифенил)антроном (фенолантроном), фенолфлуороном в присутствии NaOH в ДМСО при 160–185 °С [5] (схема 10).

Перспективным методом синтеза ПАЭК является метод, основанный на использовании триметилсилильных эфиров бисфенолов и заключающийся в нагревании эквимольных количеств 4,4'-дифторбензофенона и триметилсилильного эфира бисфенола в присутствии CsF или KF при 230–270 °С в течение 0,5–1,0 ч и при 350 °С в течение 0,5–1,0 ч [13] (схема 11).

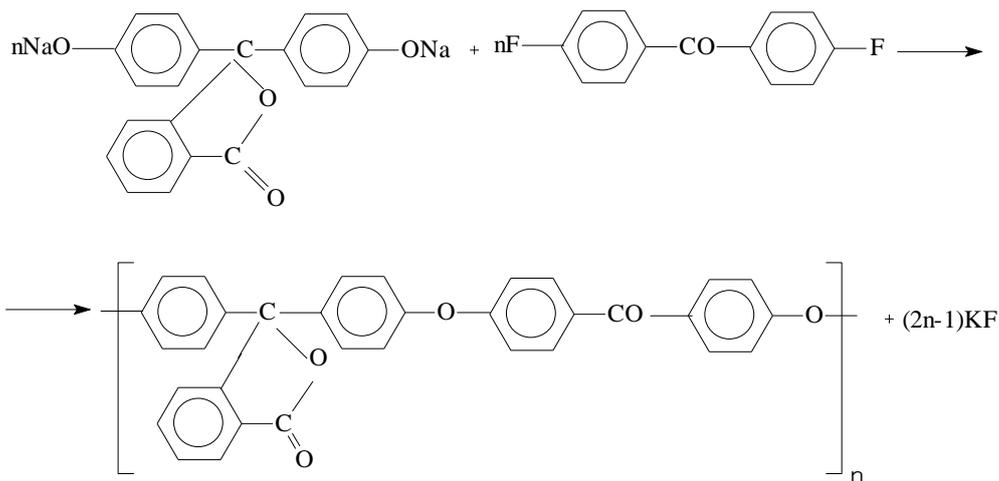


Схема 10  
Scheme 10

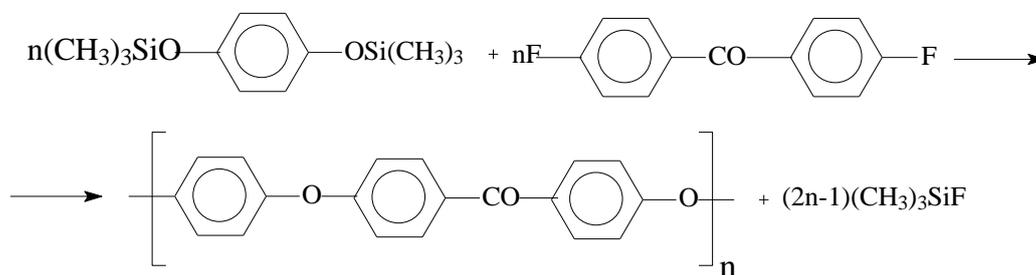


Схема 11  
Scheme 11

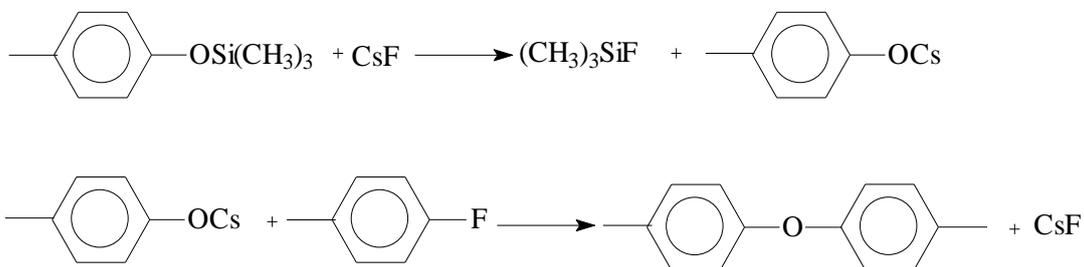


Схема 12  
Scheme 12

Преимущества этого метода заключаются в следующем:

1) происходит непрерывная регенерация катализатора в процессе синтеза (схема 12);

Аналогично для соли калия.

2) единственным побочным продуктом является летучий триметилсилилфторид;

3) полученный полимер не требует дополнительной очистки, а если и требует, то очень незначительной. Однако полимеры, полученные данным методом, отличаются высокой полидисперсностью (от 4 до 10). Низкая реакционная способность хлорпроизводных не позволяет использовать их для получения ПАЭК на основе триметилсилильных эфиров бисфенолов.

Одной из разновидностей реакции нуклеофильного замещения при синтезе ПАЭК является реакция с отщеплением  $\text{NO}_2$ -группы. В работе [14] определены оптимальные условия поликонденсации 4,4'-динитробензофенона с натриевым (калиевым) фенолятом бисфенола А, 4,4'-дигидроксидифенила и 4-хлор-4'-нитробензофенона с дикалиевым фенолятом бисфенола А с целью получения ПАЭК с отщеплением нитрита натрия (калия). Оптимальные условия синтеза: 50–100 °С для реакции нитрогрупп и 40–100 °С для хлора. Во всех случаях наиболее подходящим растворителем является ДМСО.

Авторы [15] получили полиароматические структуры путем взаимодействия динитропроизводного с рядом бисфенолов в ДМСО при 140 °С в токе аргона (схема 13).

Известным способом получения высокомолекулярных ПАЭК, при котором легко выдерживать стехиометрию исходных мономеров, является гомополиконденсация частично гидролизованных ароматических дигалогенидов, например, 4-фтор-4'-гидроксифенола (в присутствии  $K_2CO_3$  в ДФС при 335 °С) [11] (схема 14).

Однако, в процессе синтеза этого ПАЭК, наряду с полимером линейного строения образуется сшитый полимер.

Иной подход к синтезу ПАЭК, позволяющий получать высокомолекулярные полимеры на основе более дешевого по стоимости 4,4'-дихлорбензофенона (ДХБФ) по сравнению с 4,4'-дифторбензофеноном, описан в работе [16]. Синтез полимера осуществляли реакцией ДХБФ с  $Na_2CO_3$  в присутствии каталитической системы  $SiO_2/CuCl_2$  ДФС (схема 15).

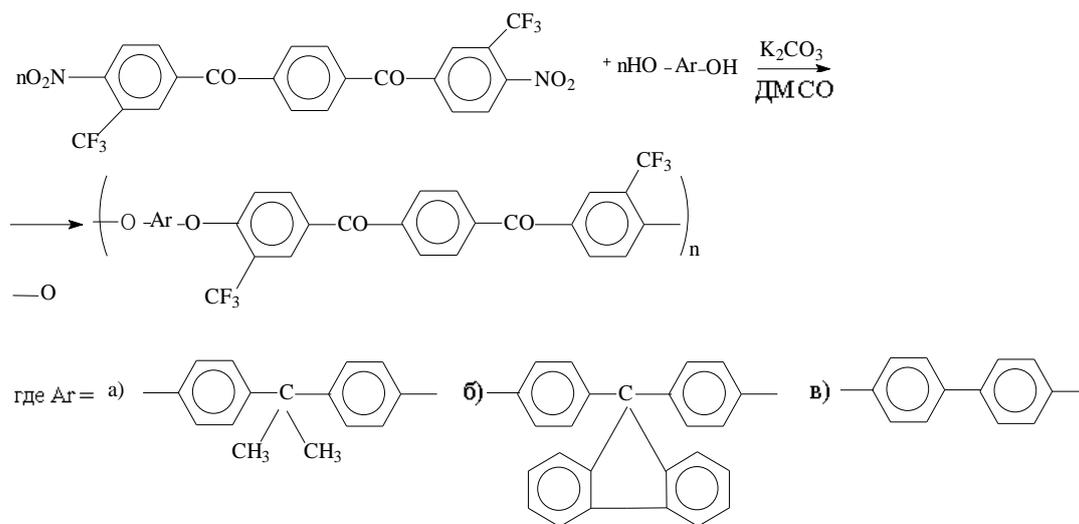


Схема 13  
Scheme 13

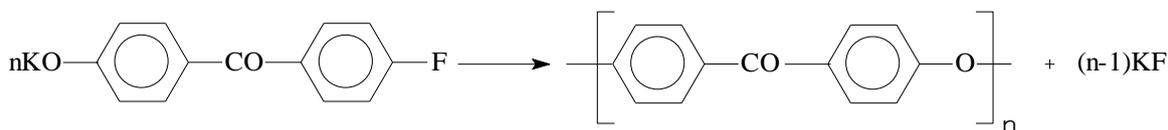


Схема 14  
Scheme 14

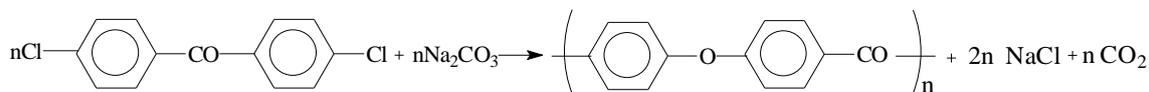


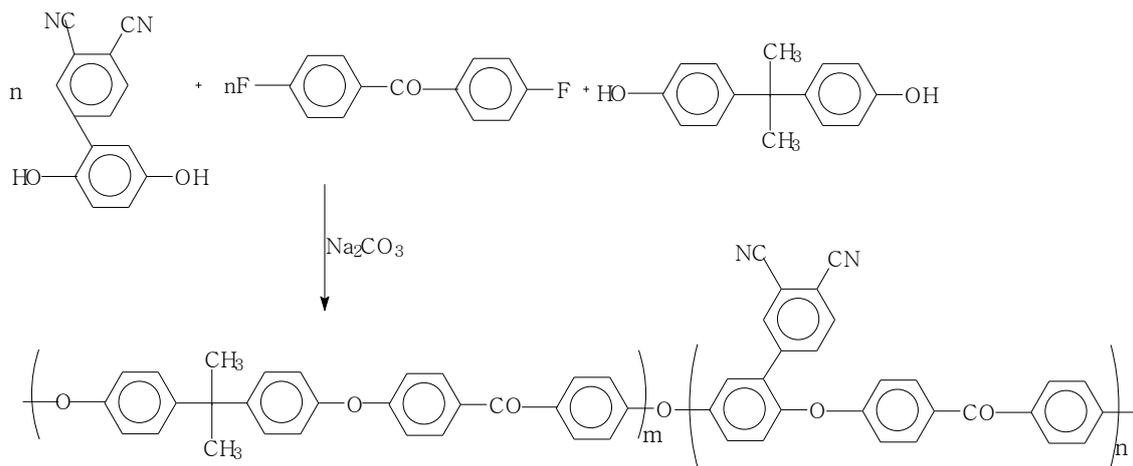
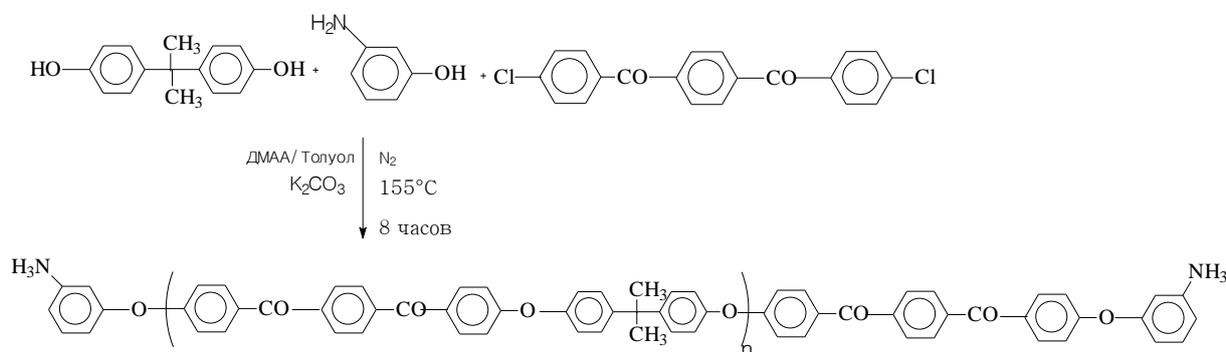
Схема 15  
Scheme 15

Имеются данные о синтезе ПАЭК на основе 3,4-дицианофенилгидрохинона [17]. Сополимеры были получены взаимодействием 4,4'-дифторбензофенона, 3,4-дицианофенилгидрохинона и бисфенола А в среде ДМАА при температуре 140–150 °С (схема 16).

Было показано, что все сополимеры обладают высокой тепло- и термостойкостью, проявляют значительную термостойкость на воздухе, способны растворяться в обычных растворителях

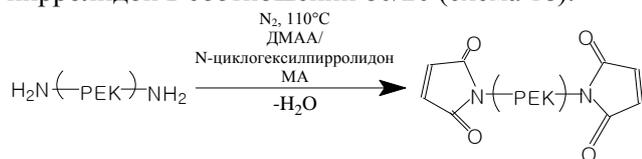
и могут образовывать прозрачные пленки литьем из раствора.

Большой интерес вызывает синтез и исследование свойств ПАЭК, содержащих различные типы концевых групп (например, малеимидные, аминные, фенилэтильные, третбутильные). Это объясняется перспективами использования этих полимеров для их химического встраивания в макромолекулы полимеров других классов (например, эпоксидных смол).

Схема 16  
Scheme 16Схема 17  
Scheme 17

В работе [18] были описаны два метода синтеза ПАЭК с maleидными концевыми группами. Авторы синтезировали аморфные ПАЭК и ПАЭС с регулируемой молекулярной массой ( $M_n = 2000-10000$  или выше), содержащие концевые maleимидные группы. Первый метод осуществляли в две стадии. На первой стадии взаимодействием бисфенола А с активированными ароматическими галогенидами в присутствии *m*-аминофенола или 2,2'-(4-аминофенил-4-гидрокси-фенил) пропана были получены олигомеры с концевыми аминогруппами (схема 17).

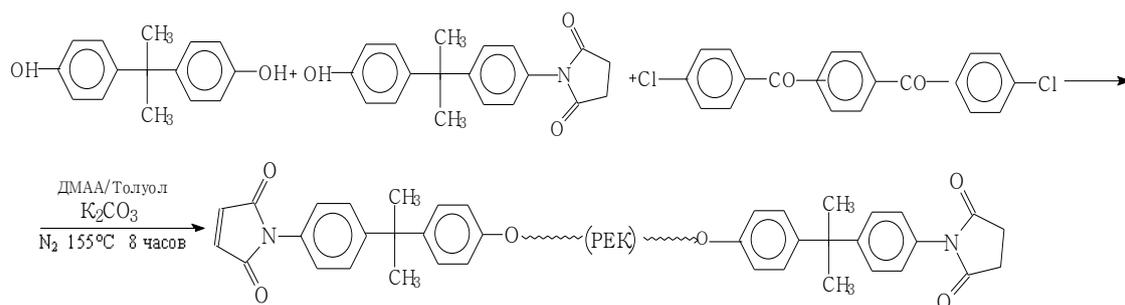
Далее путем взаимодействия концевых аминогрупп олигомеров с maleиновым ангидридом получали полимер с maleимидными концевыми группами; в качестве растворителя была взята система *N*-метилпирролидон/*N*-циклогексилпирролидон в соотношении 80/20 (схема 18).

Схема 18  
Scheme 18

Вторым вариантом синтеза олигомера является взаимодействие бисфенола А и активированных ароматических галоидов с *m*-maleимидо-фенолом или 2,2'-(4-maleимидо-4'-гидрокси-фенил) пропаном в качестве монофункциональных концевых заместителей (схема 19).

Олигомеры были термически сшиты путем свободно-радикальной реакции maleимидных концевых групп. Отверждением при 250 °С в течение 1 ч получили сетки, которые на 98% нерастворимы в хлороформе. Влияние молекулярной массы олигомера на тепловые и механические свойства устойчивых к растворению сеток исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического, механического, термического анализа.

В работе [19] авторами были синтезированы термостойкие олигомерные полиариленаэфирсульфоны ( $M_n = 4000-8000$ ), у которых концевыми группами являлись различные фенилэтильные фрагменты, отличающиеся по своим электронно-акцепторным механизмам присоединения заместителей (схема 20).



РЕК

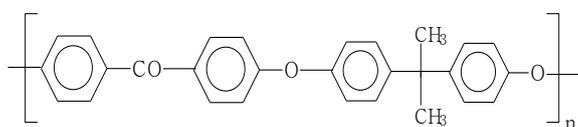
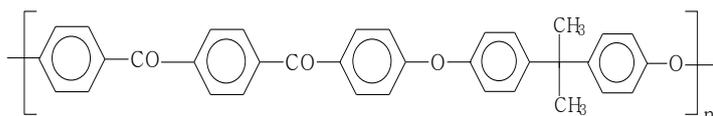


Схема 19  
Scheme 19

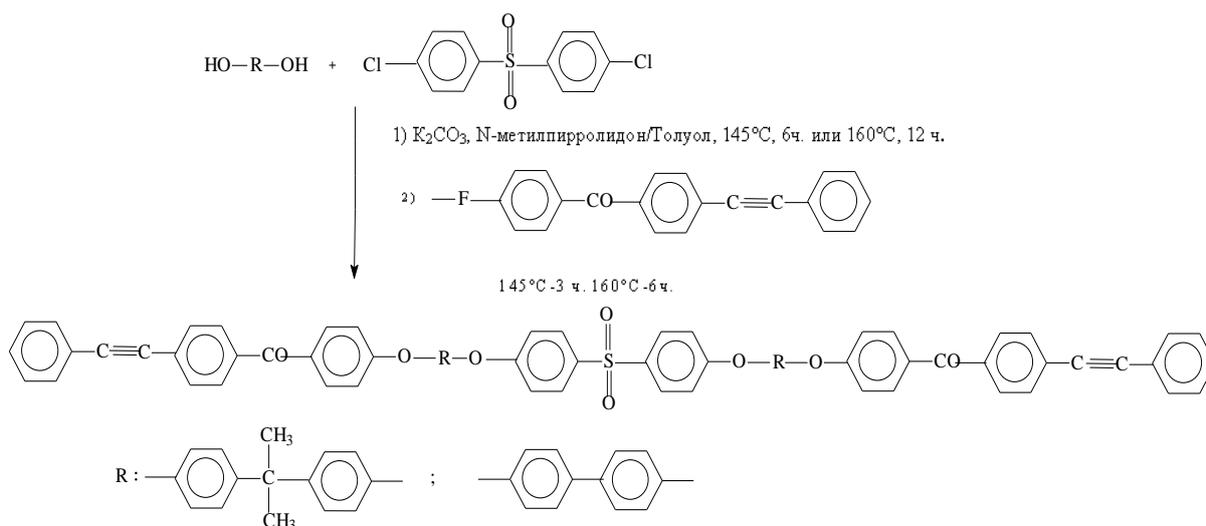


Схема 20  
Scheme 20

Методом ЯМР<sup>13</sup>С было показано, что природа заместителей (например, простой эфир, кетон, сульфон, имид) влияет на электронную плотность вокруг этинильной связи и атомов углерода концевых фенильных групп. При проведении кинетических исследований скорости отверждения при 320 °С и 350 °С наблюдалось увеличение скорости реакции отверждения по мере увеличения электронно-акцепторной способности заместителя фенилэтинильной концевой группы. Температура стеклования и модуль упругости также повышаются с увеличением электронно-акцепторной спо-

собности заместителей. Отвержденные материалы были устойчивы к воздействию растворителей и образовывали прочные пленки.

В работе [20] было проведено исследование, целью которого было изучение влияния ПАЭК с концевыми аминогруппами, используемого в качестве отвердителя, на механические и тепловые свойства эпоксидной смолы на основе диглицидилового эфира бисфенола А. Реакционно-способные олигомеры (молекулярная масса около 10000 г/моль), в том числе с дополнительными третичными бутиловыми группами, были синте-

зированы реакцией нуклеофильного замещения с использованием толуола для азеотропной отгонки воды и ДМАА в качестве растворителя (схема 21).

Молекулярная масса олигомеров регулировалась с помощью концевых функциональных групп.

Было установлено, что ключевым фактором, влияющим на механические свойства отвержденной смолы, является химическая структура ПАЭК и его концентрация в отвержденной смоле. С целью увеличения ударной вязкости эпоксидной матрицы были найдены оптимальные концентрации отверждающих ПАЭК – 5 мол.% для

ПАЭК на основе 5-трет-бутил-1,3-бис(4-фторбензоил)бензола, гексафтордиана и *m*-аминофенола и 10 мол.% для ПАЭК на основе 5-трет-бутил-1,3-бис(4-фторбензоил)бензола, гидрохинона и *m*-аминофенола.

Авторами [21] было исследовано получение ПАЭК с трет-бутильными концевыми группами. Полученный полимер имел низкую молекулярную массу  $M_n = 14000-15000$ ,  $M_w = 6300-6500$ , умеренную полидисперсность ( $PD = 2,37-2,39$ ). Синтез осуществляли взаимодействием 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ) бисфенолом А и 4-трет-бутилфенолом (ТБФ) в ДМАА (схема 22).

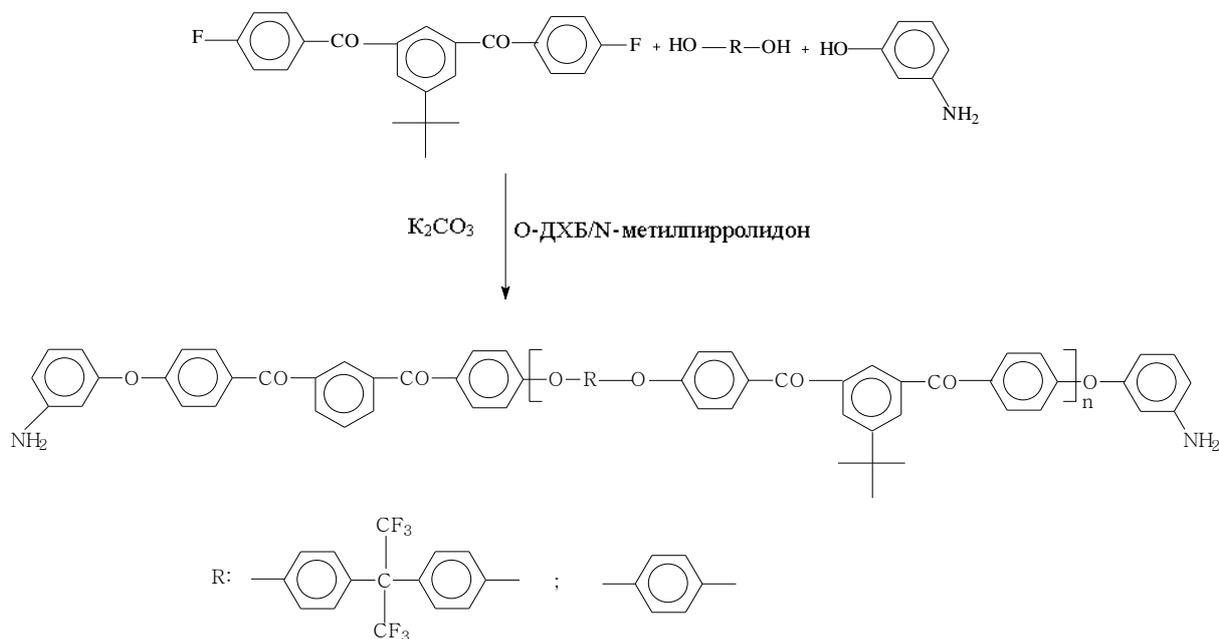


Схема 21  
Scheme 21

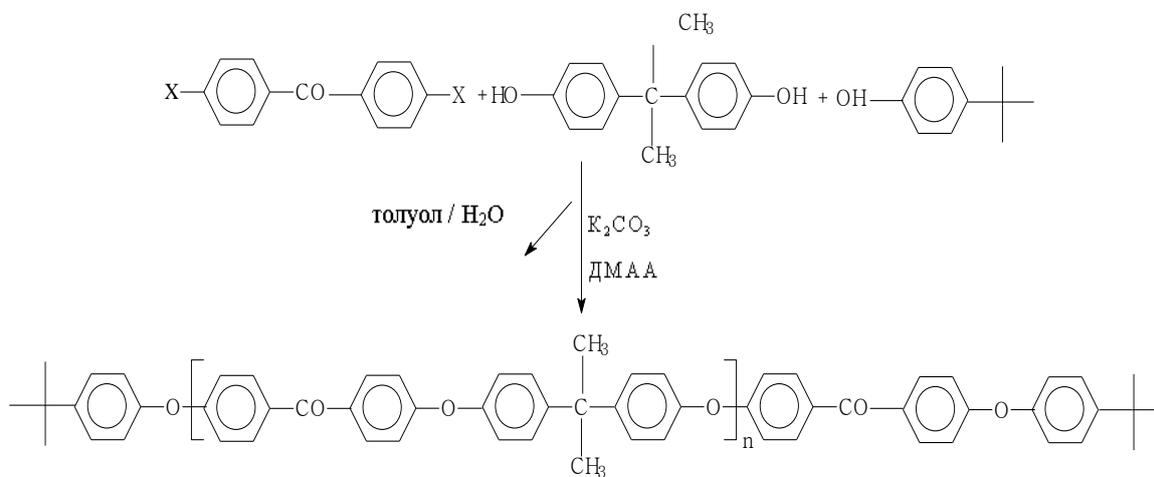


Схема 22  
Scheme 22

Показано, что соотношение ДФБФ и бисфенола А влияет на молекулярную массу полученного полимера, не влияя на полидисперсность. Несколько других факторов были рассмотрены для оптимизации поликонденсации: замена 4,4'-дихлорбензофенона на 4,4'-дифторбензофенон, влияние температуры и концентрации реагентов.

Таким образом, исходя из данных литературного обзора, следует, что реакция нуклеофильного замещения перспективна для получения ПАЭК разнообразного химического строения и позволяет получать полимеры, обладающие комплексом ценных свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Jennings B.E., Jones M.E.B., Rose J.B.** *J. Polym. Sci.* Part C. 1967. V. 16. N 2. P. 715-724.
2. **Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriman C.N.** Poly (aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties. *J. Polym. Sci. Prt A-1.* 1967. V. 5. N 9. P. 2375-2398.
3. **Kricheldorf H.R., Jahnke P.** New polymer syntheses, 47. Synthesis of aromatic polyethers from silylated diphenols and activated dichloro-substituted aromatics. *Macromol. Chem.* 1990. V. 191. N 9. P. 2027-2035.
4. **Шапошникова В.В.** Синтез полиариленэфиркетонов с заданным комплексом ценных свойств. Дис. ... д.х.н. М.: ИНЭОС РАН. 2013. 376 с.
5. **Салазкин С.Н.** Исследование в области кордовых полимеров. Дис. ... д.х.н. М.: ИНЭОС РАН. 1979. 571 с.
6. **Брандукова Н.Е.** Реакции с йодистым самарием в химии полимеров. Дис. ... д.х.н. М.: ИНЭОС РАН. 1992. 354 с.
7. **Hergenrother P.M., Jensen B.J., Havens S.J.** Poly (arylene ethers) from bis-1,3 and 1,4-(4-chlorobenzoyl)-benzene. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 26. N 2. P. 174-175.
8. Bisphenol derivative: пат. 1414424 UK. Заявл. 1973. Оpubл. 1975.
9. **Percec V., Clough R.S., Rinaldi P.L.** SNAr versus SRN1 in the synthesis of aromatic poly(ether ketone)s. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 32. N 1. P. 353-354.
10. **Kricheldorf H.R., Bier G.** New polymer syntheses: II. Preparation of aromatic poly(ether ketone)s from silylated bisphenols. *Polymer.* 1984. V. 25. N 8. P. 1151-1156.
11. **Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J L, Hoy L R J, Rose J B., Staniland P.A.** Synthesis and properties of polyaryletherketones. *Polymer Prepr. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 20. N 1. P. 191-194.
12. **Шапошникова В.В.** Синтез и свойства ароматических поликетонов, полученных реакцией нуклеофильного замещения. Дис. ... к.х.н. М.: ИНЭОС РАН. 1993. 141 с.
13. Process for the production of aromatic polyethers. Ger. Offen DE3211421A1. Заявл. 1983; опубл. 1984.
14. **Radlmann E., Schmidt W., Nisch K.** Eine neue synthese von polyether-ketone. *Macromol. Chem. Phys.* 1969. V. 130. N 1. P. 45-54.
15. **Wahg Wang Z.Y., Hay A.S.** Synthesis of poly(arylene ether)s based on 9,9'-bis(3,5-diphenyl-4-hydroxyphenyl)-fluorine. *J. Polym. Sci. Part A.* 1991. V. 29. N 7. P. 1045-1052.
16. **Fukawa Fukawa I., Tanabe T.** Preparation of aromatic poly(ether ketones) from an aromatic dihalide and sodium carbonate. *Macromolecules.* 1991. V. 24. N 13. P. 3838-3844.
17. **Zhang Y., Sun X., Niu Y., Xu R., Wang G., Jian Z.** Synthesis and characterization of novel poly(aryl ether ketone)s with metallophthalocyanine pendant unit from a new bisphenol containing dicyanophenyl side group. *Polymer.* 2006. V. 47. N 5. P. 1569-1574.

#### REFERENCES

1. **Jennings B.E., Jones M.E.B., Rose J.B.** *J. Polym. Sci.* Part C. 1967. V. 16. N 2. P. 715-724.
2. **Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriman C.N.** Poly (aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties. *J. Polym. Sci. Prt A-1.* 1967. V. 5. N 9. P. 2375-2398.
3. **Kricheldorf H.R., Jahnke P.** New polymer syntheses, 47. Synthesis of aromatic polyethers from silylated diphenols and activated dichloro-substituted aromatics. *Macromol. Chem.* 1990. V. 191. N 9. P. 2027-2035.
4. **Shaposhnikova V.V.** Synthesis of polyaryleneethersulphones with a specified set of value properties. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. M.: INEOS RAS. 2013. 376 p. (in Russian).
5. **Salazkin S.N.** Research in the field of cord polymers. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. M.: INEOS RAS. 1979. 571 p. (in Russian).
6. **Brandukova N.E.** Reactions with samarium iodide in polymer chemistry. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. M.: INEOS RAS. 1992. 354 p. (in Russian).
7. **Hergenrother P.M., Jensen B.J., Havens S.J.** Poly (arylene ethers) from bis-1,3 and 1,4-(4-chlorobenzoyl)-benzene. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 26. N 2. P. 174-175.
8. Bisphenol derivative: пат. 1414424 UK. Declare 1973. Publ. 1975.
9. **Percec V., Clough R.S., Rinaldi P.L.** SNAr versus SRN1 in the synthesis of aromatic poly(ether ketone)s. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 32. N 1. P. 353-354.
10. **Kricheldorf H.R., Bier G.** New polymer syntheses: II. Preparation of aromatic poly(ether ketone)s from silylated bisphenols. *Polymer.* 1984. V. 25. N 8. P. 1151-1156.
11. **Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J L, Hoy L R J, Rose J B., Staniland P.A.** Synthesis and properties of polyaryletherketones. *Polymer Prepr. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 20. N 1. P. 191-194.
12. **Shaposhnikova V.V.** Synthesis and properties of aromatic polyketones obtained by the reaction of nucleophilic substitution. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M.: INEOS RAS. 1993. 141 p. (in Russian).
13. Process for the production of aromatic polyethers. Ger. Offen DE3211421A1. Declare. 1983; publ. 1984.
14. **Radlmann E., Schmidt W., Nisch K.** Eine neue synthese von polyether-ketone. *Macromol. Chem. Phys.* 1969. V. 130. N 1. P. 45-54.
15. **Wahg Wang Z.Y., Hay A.S.** Synthesis of poly(arylene ether)s based on 9,9'-bis(3,5-diphenyl-4-hydroxyphenyl)-fluorine. *J. Polym. Sci. Part A.* 1991. V. 29. N 7. P. 1045-1052.
16. **Fukawa Fukawa I., Tanabe T.** Preparation of aromatic poly(ether ketones) from an aromatic dihalide and sodium carbonate. *Macromolecules.* 1991. V. 24. N 13. P. 3838-3844.

18. **Lyle G.D., Senger J.S., Chen D.H., Kilic S., Wu S.D., Mohanty D.K., McGrath J.E.** Synthesis, Curing and physical behavior of maleimide-terminated poly(ether ketones). *Polymer*. 1989. V. 30. P. 978.
19. **Ayambem A.** Endgroup substituent effects on the rate/extent of network formation and adhesion for phenylethynyl-terminated poly(arylene ether sulfone) oligomers. *Polymer*. 2000. N 41. P. 5109-5124.
20. **Emel Yildizl, Özdemir Özarlan, Tülay Y. İnan.** Toughening of Epoxy Resins by Amine Terminated Poly(arylene ether ketone) having Pendant Tertiary Butyl Groups. *Polymer Bulletin*. 2007. N 58. P. 503-511.
21. **Bender T.P., Burt R.A., Hamer G.K., DeVisser C., Smith P.F., Saban M., Org R.** The Synthesis of Poly(arylene ether)s in Solution at Pilot-Plant with Control over Molecular Weight and End-Group Composition. *Organic Process Research & Development*. 2002. N 6. P 714-720.
17. **Zhang Y., Sun X., Niu Y., Xu R., Wang G., Jian Z.** Synthesis and characterization of novel poly(aryl ether ketone)s wit metallophthalocyanine pendant unit from a new bisphenol containing dicyanopheny side group. *Polymer*. 2006. V. 47. N 5. P. 1569-1574.
18. **Lyle G.D., Senger J.S., Chen D.H., Kilic S., Wu S.D., Mohanty D.K., McGrath J.E.** Synthesis, Curing and physical behavior of maleimide-terminated poly(ether ketones). *Polymer*. 1989. V. 30. P. 978.
19. **Ayambem A.** Endgroup substituent effects on the rate/extent of network formation and adhesion for phenylethynyl-terminated poly(arylene ether sulfone) oligomers. *Polymer*. 2000. N 41. P. 5109-5124.
20. **Emel Yildizl, Özdemir Özarlan, Tülay Y. İnan.** Toughening of Epoxy Resins by Amine Terminated Poly(arylene ether ketone) having Pendant Tertiary Butyl Groups. *Polymer Bulletin*. 2007. N 58. P. 503-511.
21. **Bender T.P., Burt R.A., Hamer G.K., DeVisser C., Smith P.F., Saban M., Org R.** The Synthesis of Poly(arylene ether)s in Solution at Pilot-Plant with Control over Molecular Weight and End-Group Composition. *Organic Process Research & Development*. 2002. N 6. P 714-720.

*Поступила в редакцию 25.04.2016  
Принята к опубликованию 17.06.2016*

*Received 25.04.2016  
Accepted 17.06.2016*

Т 59 (7)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
Т 59 (7)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

**Для цитирования:**

Погонин А.Е., Пименов О.А., Жабанов Ю.А. Молекулярная структура и колебательные спектры пивалевой кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 17–22.

**For citation:**

Pogonin A.E., Pimenov O.A., Zhabanov Yu.A. Molecular structure and vibration spectra of pivalic acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 17–22.

УДК 544.18+544.17

**А.Е. Погонин, О.А. Пименов, Ю.А. Жабанов**

Александр Евгеньевич Погонин (✉)

Кафедра технологии керамики и наноматериалов, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: pogoninaalexander@mail.ru (✉)

Олег Александрович Пименов, Юрий Александрович Жабанов

Кафедра физики, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: squirrel-25@mail.ru, zhabanov@gmail.com

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПИВАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ**

*Изучено строение свободной молекулы пивалевой кислоты с помощью DFT расчетов с использованием функционала B3LYP и корреляционно-согласованных базисов гауссовых функций (cc-pVTZ). Согласно расчётам, для молекулы пивалевой кислоты в газовой фазе равновесной является конфигурация симметрии Cs, барьер внутреннего вращения трет-бутильной группы составляет 2,7 кДж/моль. Выполнен расчет инфракрасного спектра и описание колебательных мод. Проведено сопоставление с имеющимися в литературе экспериментальными данными.*

**Ключевые слова:** пивалевая кислота, колебательные спектры, квантово-химические расчеты

**A.E. Pogonin, O.A. Pimenov, Yu.A. Zhabanov**

Alexander E. Pogonin (✉)

Department of Nanomaterials and Ceramic Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: pogoninaalexander@mail.ru (✉)

Yuriy A. Zhabanov, Oleg A. Pimenov

Department of Physics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: zhabanov@gmail.com, oleg.pimenov1988@mail.ru

## MOLECULAR STRUCTURE AND VIBRATION SPECTRA OF PIVALIC ACID

*The metal carboxylates such as metal pivalates (salts of the pivalic acid  $(CH_3)_3CCOOH$ ) attract a great interest as most promising precursors for chemical vapor deposition (CVD) technology. The possibility to use these substances in the CVD technology is specified by their good thermal stability and high volatility. For modeling of chemical reactions with metal pivalates in the gas-phase and the data on molecular structure will be very useful, in particularly information about effect of central metal ion to geometry of pivalic ligands. In the frame of this task the structures of metal pivalate molecules and pivalic acid ( $H(piv)$ ) in a gas phase should be finding. The aim of present work is theoretical investigation of the geometry and IR-spectrum of  $H(piv)$  using density functional theory (DFT) methods. All calculations were performed using the Gaussian 03 program. The optimization of geometry and quadratic force field calculations were carried out using DFT functionals B3LYP, PBE, PBE0 and BP86 with correlation-consistent triple- $\zeta$  valence cc-pVTZ basis sets for O, C, and H. Appropriate assignment of vibrational modes was carried out by the potential energy distribution (PED) analysis among internal coordinates using the SHRINK program. According to DFT computations, the  $H(piv)$  molecule has an equilibrium structure of Cs symmetry with  $\Gamma_{vib}=26A'+19A''$ . The theoretical and experimental IR-spectra are satisfactorily agreed. The comparison of the ten intensities of highest bands in spectra allowed determining linear correlation between peaks position in experimental and modeling IR-spectra. It should be note the complicated composition of vibrational modes.*

**Key words:** pivalic acid, vibration spectra, quantum chemical calculations

Карбоксилатные комплексы, в частности пивалаты металлов, являются в настоящее время предметом интенсивных исследований [1-4]. Интерес к этим соединениям связан с возможностью использования их в качестве прекурсоров в методе химического осаждения из газовой фазы CVD (Chemical Vapor Deposition) для формирования тонких пленок с заранее заданными свойствами. Изучение геометрического и электронного строения молекул данного класса соединений является актуальным с точки зрения возможного применения найденных структурных и энергетических характеристик при моделировании равновесия газофазных химических реакций, протекающих с их участием. Единственной на настоящий момент публикацией по экспериментальному изучению геометрического строения свободных молекул данного класса соединений является работа по структуре димерной молекулы пивалата меди по данным метода газовой электронографии [5]. Кристаллическая же структура пивалата меди (I), имеющего полимерное строение, исследована авторами [6]. В работе [7] с помощью DFT-расчетов изучено геометрическое строение и рассчитаны термодинамические функции парообразных форм димера и тетрамера пивалата натрия.

С помощью DFT-расчетов изучена структура, а также ИК спектры пивалатных комплексов алюминия, галлия, индия и таллия  $[M(piv)_3]$  [8]. Исследования спектров карбоксилатов металлов, а также исходных карбоновых кислот, необходимы для установления закономерностей влияния природы комплексообразующего иона металла на структуру лиганда. В литературе представлены работы по теоретическому и экспериментальному изучению колебательных спектров многих карбоновых кислот [9-11], в частности метановой (муравьиной) [12-15] и этановой (уксусной) [16, 17]. Кроме этого, в литературе имеются результаты детального теоретического изучения колебательных спектров трис-пивалатов алюминия, галлия, индия, таллия [8]. В то же время наблюдается недостаток данных по колебательным спектрам пивалевой кислоты.

Обычно интерпретация колебательных спектров проводится с использованием результатов квантово-химических расчетов. В работе [18] выбором подходящего теоретического уровня расчетов и масштабирования рассчитанных спектров удалось добиться их удовлетворительного согласия с экспериментальным спектром.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию структуры и инфракрасных спектров (ИКС) пивалевой (триметилуксусной) кислоты  $H(piv)$ .

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Квантово-химические расчеты равновесной геометрии и гармонических частот колебаний Нрив выполнены с использованием программы Gaussian 03 [19] в рамках метода DFT (функционалы: B3LYP [20], PBE0 [21], PBE [22, 23], BP86 [24, 25]) в комбинации с базисным набором сс-рVTZ [26].

Сравнение теоретических спектров показало, что общий вид ИКС, смоделированных на основе B3LYP-, PBE-, PBE0-, BP86-расчетов, одинаков. Далее рассматриваются результаты, полученные с использованием гибридного функционала B3LYP.

Описание колебательных мод проведено с использованием программы ChemCraft [27] и на основе анализа распределения потенциальной энергии нормальных колебаний по естественным колебательным координатам (ППЭ), выполненного при помощи программы SHRINK [28-30].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация геометрических параметров молекулы Нрив выполнена в рамках точечной группы симметрии  $C_s$ . Структура Нрив, изображенная на рис. 1, и основные геометрические параметры которой представлены в табл. 1, соответствует минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Атомы O1, C3, C4, C5 располагаются в одной плоскости,  $\chi(O1-C3-C4-C5) = 0^\circ$ . Другая структура симметрии  $C_s$ , в которой  $\chi(O2-C3-C4-C6) = 0^\circ$ , соответствует седловой точке первого порядка на ППЭ. Барьер внутреннего вращения трет-бутильной группы составляет 2,7 кДж/моль. Таким образом, конформация  $C_s$ -симметрии с цис-расположением связи C3-O1 относительно связи C4-C5 энергетически выгоднее, чем транс-конформация.

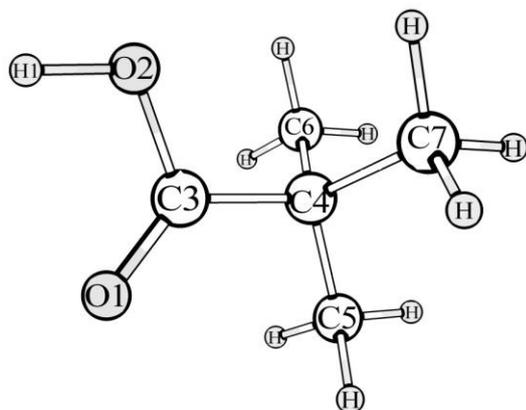


Рис. 1. Строение молекулы Нрив  
Fig. 1. The structure of Нрив molecule with atom numbering

Колебательное представление для модели молекулы Нрив симметрии  $C_s$  имеет вид:  $\Gamma = 26A'' + 19A'$ . Приведенные на рис. 2 теоретический и экспериментальный ИКС обладают большим сходством. Сопоставление десяти наиболее интенсивных полос позволяет установить удовлетворительную ( $K = 0,9997$ ) линейную зависимость  $\nu = 0,975 \cdot \omega + 6,803$ , где  $\nu$  и  $\omega$  – положения максимумов полос в экспериментальном и смоделированном спектрах, соответственно. Следует отметить сложный характер большинства нормальных колебаний. В табл. 2 приведено описание нормальных колебаний посредством комбинации внутренних координат, дающих наибольший вклад в соответствующую колебательную моду.

Таблица 1

Структурные параметры молекулы Нрив  
Table 1. Structural parameters of Нрив molecule

Межъядерные расстояния ( $r_e$ ), Å		Валентные ( $\varphi_e$ ) и двухгранные углы ( $\chi_e$ ), °	
C3-O1	1,204	O1-C3-O2	121,6
C3-O2	1,358	C3-O2-H1	106,4
O2-H1	0,968	O1-C3-C4	126,1
C3-C4	1,527	O2-C3-C4	112,3
C4-C5	1,532	C3-C4-C5	108,9
C4-C6	1,541	C3-C4-C6	108,8
C-H (cp)	1,090	O1-C3-C4-C6	120,2
O1...H1	2,264	O1-C3-C4-C5	0,0
O1...O2	2,238	O2-C3-C4-C6	-59,8

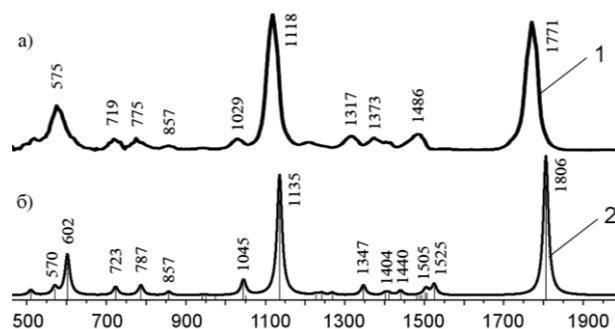


Рис. 2. Экспериментальный [31] (сверху) и смоделированный на основе B3LYP-расчетов ИКС Нрив в области 450-2000  $cm^{-1}$   
Fig. 2. Experimental [31] (above) and modeled on the base of B3LYP-calculations IR – spectra in the 450-2000  $cm^{-1}$  range

Наиболее интенсивными в ИКС являются полосы  $\sim 1100$  и  $1800\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связей O-C. Частоты вблизи  $3100\text{ см}^{-1}$  (эксперимент [31] -  $2983\text{ см}^{-1}$ ) соответствуют валентным колебаниям связей C-H, а вблизи  $3700\text{ см}^{-1}$  (эксперимент [31] -  $3578\text{ см}^{-1}$ ) – валентным колебаниям O-H. Торсионное колеба-

ние связи О-Н карбоксильной группы вокруг связи С3-О2 определяет весьма интенсивную полосу в ИКС  $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ . Колебания с частотами в диапазоне  $1000-1600 \text{ см}^{-1}$  ( $\omega_{19}$ ,  $\omega_{26-28}$ ,  $\omega_{32-34}$ ), связанные с изменением валентных углов ССН, являются

весьма характеристичными, хотя и имеют низкие значения интенсивностей. Для изученных в работе ИКС характерно отсутствие фундаментальных частот в диапазоне  $\sim 1800-3000 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 2

Рассчитанные (немасштабированные, ВЗЛР/сс-pVTZ) и экспериментальные значения частот ( $\omega_i$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), интенсивности полос (I, км/моль) и приближенное описание колебаний пивалевой кислоты Нрив  
 Table 2. Calculated (unscaled, ВЗЛР/сс-pVTZ) and experimental frequencies ( $\omega_i$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), IR intensities (km/mol) and approximate description of pivalic acid Нрив vibrations

№	Сим	$\omega_i, \text{см}^{-1}$ (I, км/моль)	Эксп, [31] ИКС, газ	Приближенное описание*
1	A''	34(0,6)		rot( <i>tert</i> -Butyl)(68); $\varphi(\text{CCC})(26)$
2	A''	200(0,0)		rot(CH <sub>3</sub> )(82); $\varphi(\text{C3-C4-C6})(12)$
3	A''	235(0,0)		rot(CH <sub>3</sub> )(51); $\varphi(\text{CCC})(34)$ ; OPB(O2)(13)
4	A'	251(0,3)		rot(CH <sub>3</sub> )(42); $\varphi(\text{OCC})(15)$ ; $\varphi(\text{CCC})(39)$
5	A'	264(0,2)		$\varphi(\text{CCC})(28)$ ; IPB(10); rot(CH <sub>3</sub> )(60)
6	A''	277(0,0)		rot(CH <sub>3</sub> )(63); $\varphi(\text{CCC})(28)$
7	A'	346(1,1)		$\varphi(\text{CCC})(72)$ ; IPB(11)
8	A'	358(4,0)		umbrella = $\varphi(\text{CCC})(69)$ ; r(C3-C4)(13)
9	A''	377(0,2)		$\varphi(\text{C5-C4-C6})(82)$ ; $\varphi(\text{CCH})(10)$
10	A'	510(10,5)		IPB(44): $\varphi(\text{OCC})(36)$ ; $\varphi(\text{CCC})(32)$ ; r(C4-C5)(10)
11	A'	570(16,6)		r(C3-C4)(18); r(C4-C6,5)(16); $\varphi(\text{CCC})(20)$ ; IPB(37): $\varphi(\text{OCO})(21)$
12	A''	602(83,5)	575	OPB(H1)(95)
13	A'	723(17,2)	719	r(C3-C4)(19); IPB(43): $\varphi(\text{OCO})(22)$ ; r(C4-C6,5)(35)
14	A''	787(20,7)	775	OPB(C3)(65); r(C4-C6)(10); $\varphi(\text{C3-C4-C6})(8)$ ; OPB(H1)(11)
15	A'	857(7,5)	857	r(C4-C6,5)(42); r(C3-C4)(28); $\varphi(\text{CCH})(18)$
16	A''	942(1,3)		r(C4-C6)(56); $\varphi(\text{CCH})(38)$
17	A'	949(0,8)		r(C4-C5,6)(50); $\varphi(\text{CCH})(43)$
18	A''	974(0,0)		$\varphi(\text{CCH})(100)$
19	A'	1045(31,3)	1029	$\varphi(\text{CCH})(82)$ ; r(C4-C5,6)(12); r(O2-C3)(10)
20	A''	1052(0,2)		$\varphi(\text{CCH})(78)$ ; r(C4-C6)(10)
21	A'	1136(246,2)	1118	r(O2-C3)(50); IPB(30): $\varphi(\text{COH})(24)$
22	A''	1228(2,8)		$\varphi(\text{CCH})(42)$ ; r(C4-C6)(38); $\varphi(\text{CCC})(16)$
23	A'	1242(4,1)	1210	$\varphi(\text{CCH})(43)$ ; r(C4-C6,5)(24); $\varphi(\text{CCC})(17)$ ; IPB(15): $\varphi(\text{COH})(6)$
24	A'	1268(4,7)		r(C4-C5)(22); $\varphi(\text{CCH})(33)$ ; $\varphi(\text{CCC})(13)$ ; $\varphi(\text{COH})(25)$
25	A'	1347(20,1)	1317	$\varphi(\text{CCH})(14)$ ; r(O-C)( $\sim 28$ ); r(C3-C4)(19); $\varphi(\text{COH})(26)$
26	A''	1402(5,5)		$\varphi(\text{CCH})(94)$
27	A'	1411(4,1)	1373	$\varphi(\text{CCH})(90)$
28	A'	1440(9,5)	1403	$\varphi(\text{CCH})(95)$
29	A''	1481(0,0)		$\varphi(\text{CCH})(100)$
30	A'	1489(0,1)		$\varphi(\text{CCH})(99)$
31	A''	1494(0,4)		$\varphi(\text{CCH})(100)$
32	A''	1503(6,8)		$\varphi(\text{CCH})(100)$
33	A'	1506(7,7)	1486	$\varphi(\text{CCH})(98)$
34	A'	1525(22,2)		$\varphi(\text{CCH})(97)$
35	A'	1806(284,6)	1771	IPB(92): r(O1-C3)(82)
36	A''	3031(30,0)		r(C-H)(100)
37	A'	3033(10,6)	2887	r(C-H)(100)
38	A'	3041(21,0)		r(C-H)(100)

39	A''	3090(11,1)	2983	r(C-H)(100)
40	A'	3091(20,0)		r(C-H)(100)
41	A'	3103(36,0)		r(C-H)(100)
42	A''	3112(12,2)		r(C-H)(100)
43	A''	3114(12,4)		r(C-H)(100)
44	A'	3117(33,6)		r(C-H)(100)
45	A'	3746(62,0)	3578	r(O-H)(100)

Примечание: \* Приближенное описание колебательной моды в терминах внутренних колебательных координат составлено на основе РПЭ. В скобках указаны вклады внутренних координат в %; координаты с вкладом, меньшим 10%, не указаны. Обозначения координат:  $r$ ,  $\varphi$  – изменения длин связей или валентных углов, соответственно; IPB – движение во фрагменте C4-C3-O1-O2-H1 без нарушения плоскостности; OPB – выход атома из плоскости фрагмента C4-C3-O1-O2-H1; rot – поворот фрагмента (фрагменты указаны в скобках: tr-but – третбутильная группа, CH<sub>3</sub> – метильные группы); umbrella – движение трех CH<sub>3</sub> групп по типу «зонты»

Note: \* Assignment of vibrational modes based on potential energy distribution. Coordinates are listed if their contributions are greater than ~10%. Contributions are shown in parentheses. The following designations of the coordinates are used:  $r$  – stretching of the bond;  $\varphi$  – bending, a change in the angle; IPB – in-plane bending of the fragment C4-C3-O1-O2-H1; OPB – out-of-plane bending of the fragment C4-C3-O1-O2-H1; rot – rotation of the fragment (tr-but – tert-butyl group, CH<sub>3</sub> – methyl group); umbrella – umbrella-shaped moving of three methyl groups)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-31784\_мол\_а).

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

- Алтыбеков А.Е., Кузьмина Н.П., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Корсаков И.Е. *Журн. неорг. химии*. 2006. Т. 51. Вып. 1. С. 1-6.
- Камкин Н.Н., Кузьмина Л.Г., Каюмова Д.Б., Ярышев Н.Г., Дементьев И.А., Алиханян А.С. *Журн. неорг. химии*. 2012. Т. 57. Вып. 9. С. 1350-1354.
- Камкин Н.Н., Каюмова Д.Б., Ярышев Н.Г., Дементьев А.И., Малкерова И.П., Алиханян А.С. *Журн. неорг. химии*. 2012. Т. 57. Вып. 10. С. 1392-1396;
- Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V., Alikhanyan A.S. *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2008. V. 92. N 3. P. 743-746.
- Alikhanyan A.S., Didenko K.V., Girichev G.V., Giricheva N.I., Pimenov O.A., Shlykov S.A., Zhurko G.A. *Struct. Chem*. 2011. V. 22. N 2. P. 401-409.
- Sugiura T., Yoshikawa H., Awaga K. *Inorg. Chem*. 2006. V. 45. N 19. P. 7584-7586.
- Киселева Е.А., Беседин Д.В., Коренев Ю.М. *Журн. Физ. Химии*. 2005. Т. 79. Вып. 9. С. 1658-1661.
- Pimenov O.A., Zhabanov Y.A., Pogonin A.E., Blomeyer S., Puchkov B.V. *Struct. Chem*. 2015. V. 26. N 5-6. P. 1443-1450.
- Maréchal Y. *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. N 11. P. 6344-6353.
- Hill I.R., Levin I.W. *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. N 2. P. 842-851.
- Eliason T.L., Havey D.K., Vaida V. *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 402. N 1-3. P. 239-244.
- Vener M.V., Kühn O., Bowman J.M. *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 349. N 5-6. P. 562-570.
- Fernández L.E., Marigliano A.C.G., Varetti E.L. *Vibrat. Spectrosc.* 2005. V. 37. N 2. P. 179-187.
- Olbert-Majkut A., Ahokas J., Lundell J., Pettersson M. *Chem. Phys. Lett.* 2009. V. 468. N 4-6. P. 176-183.
- Reva I.D., Plokhotnichenko A.M., Radchenko E.D., Sheina G.G., Blagoi Y.P. *Spectrochim. Acta*. 1994. V. 50A. N 6. P. 1107-1111.
- Zelmann H.R., Mielke Z., Marechal Y. *J. Molec. Struct.* 1990. V. 237. P. 273-283.
- Altsybeev A.E., Kuzmina N.P., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S., Korsakov I.E. *Zhurn. Neorg. Khimii*. 2006. V. 51. N 1. P. 1-6 (in Russian).
- Kamkin N.N., Kuzmina L.G., Kayumova D.B., Yaryshev N.G., Dement'ev A.I., Alikhanyan A.S. *Zhurn. Neorg. Khimii*. 2012. V. 57. N 9. P. 1350-1354 (in Russian).
- Kamkin N.N., Kayumova D.B., Yaryshev N.G., Dement'ev A.I., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S. *Zhurn. Neorg. Khimii*. 2012. V. 57. N 10. P. 1392-1396 (in Russian).
- Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V., Alikhanyan A.S. *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2008. V. 92. N 3. P. 743-746.
- Alikhanyan A.S., Didenko K.V., Girichev G.V., Giricheva N.I., Pimenov O.A., Shlykov S.A., Zhurko G.A. *Struct. Chem*. 2011. V. 22. N 2. P. 401-409.
- Sugiura T., Yoshikawa H., Awaga K. *Inorg. Chem*. 2006. V. 45. N 19. P. 7584-7586.
- Kiselyeva E.A., Byesyedin D.V., Koryenyev Yu.M. *Zhurn. Phys. Khimii*. 2005. V. 79. N 9. P. 1658-1661 (in Russian).
- Pimenov O.A., Zhabanov Y.A., Pogonin A.E., Blomeyer S., Puchkov B.V. *Struct. Chem*. 2015. V. 26. N 5-6. P. 1443-1450.
- Maréchal Y. *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. N 11. P. 6344-6353.
- Hill I.R., Levin I.W. *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. N 2. P. 842-851.
- Eliason T.L., Havey D.K., Vaida V. *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 402. N 1-3. P. 239-244.
- Vener M.V., Kühn O., Bowman J.M. *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 349. N 5-6. P. 562-570.
- Fernández L.E., Marigliano A.C.G., Varetti E.L. *Vibrat. Spectrosc.* 2005. V. 37. N 2. P. 179-187.
- Olbert-Majkut A., Ahokas J., Lundell J., Pettersson M. *Chem. Phys. Lett.* 2009. V. 468. N 4-6. P. 176-183.
- Reva I.D., Plokhotnichenko A.M., Radchenko E.D., Sheina G.G., Blagoi Y.P. *Spectrochim. Acta*. 1994. V. 50A. N 6. P. 1107-1111.
- Zelmann H.R., Mielke Z., Marechal Y. *J. Molec. Struct.* 1990. V. 237. P. 273-283.

17. **Burneau A., Genin F., Quiles F.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. N 22. P. 5020-5029.
18. **Слизнев В.В., Погонин А.Е., Ищенко А.А., Гиричев Г.В.** *Макрогетероциклы*. 2014. Т. 7. Вып. 1. С. 60-72.
19. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven J.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas Ö., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.** *Gaussian 03, Revision B.03*, 2003, Gaussian Inc. Pittsburgh PA.
20. **Becke A.D.** *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648-5652.
21. **Adamo C., Barone V.** *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 6158-6169.
22. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865-3868.
23. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 1396.
24. **Perdew J.P.** *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. N 12. P. 8822-8824.
25. **Becke A.D.** *Phys. Rev. A*. 1988. V. 38. N 6. P. 3098-3100.
26. **Dunning J. J.** *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1024.
27. **Zhurko G.A., Zhurko D.A.** // <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
28. **Sipachev V.A.** *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1985. V. 121. N 1-2. P. 143 – 151.
29. **Sipachev V.A.** *Struct. Chem.* 2000. V. 11. N 2. P. 167-172.
30. **Sipachev V.A.** *J. Mol. Struct.* 2001. V. 567-568. P. 67 – 72.
31. **Linstrom P.J., Mallard W.G.** NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 692016.
17. **Burneau A., Genin F., Quiles F.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. N 22. P. 5020-5029.
18. **Sliznev V.V., Pogonin A.E., Ishenko A.A., Girichev G.V.** *Макрогетероциклы*. 2014. V. 7. N 1. P. 60-72 (in Russian).
19. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven J.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas Ö., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.** *Gaussian 03, Revision B.03*, 2003, Gaussian Inc. Pittsburgh PA.
20. **Becke A.D.** *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648-5652.
21. **Adamo C., Barone V.** *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 6158-6169.
22. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865-3868.
23. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 1396.
24. **Perdew J.P.** *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. N 12. P. 8822-8824.
25. **Becke A.D.** *Phys. Rev. A*. 1988. V. 38. N 6. P. 3098-3100.
26. **Dunning J. J.** *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1024.
27. **Zhurko G.A., Zhurko D.A.** // <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
28. **Sipachev V.A.** *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1985. V. 121. N 1-2. P. 143 – 151.
29. **Sipachev V.A.** *Struct. Chem.* 2000. V. 11. N 2. P. 167-172.
30. **Sipachev V.A.** *J. Mol. Struct.* 2001. V. 567-568. P. 67 – 72.
31. **Linstrom P.J., Mallard W.G.** NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 692016.

Поступила в редакцию 23.05.2016  
Принята к опубликованию 05.07.2016

Received 23.05.2016  
Accepted 05.07.2016

**Для цитирования:**

Смирнова Н.Н. Интерполиэлектролитное комплексообразование сульфонатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов в органической и водно-органической средах. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 23–28.

**For citation:**

Smirnova N.N. Interpolyelectrolyte complexation of sulfonate-containing aromatic poly- and copolyamides in organic and aqueous-organic media. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 23–28.

УДК 678.675

**Н.Н. Смирнова**

Наталья Николаевна Смирнова (✉)

Кафедра химии, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
ул. Горького, 87, Владимир, Российская Федерация, 600000

E-mail: smirnovann@list.ru (✉)

**ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ  
СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИ- И СОПОЛИАМИДОВ  
В ОРГАНИЧЕСКОЙ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДАХ**

*Изучено комплексообразование сульфонатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов с сополимерами акрилонитрила с N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний-хлоридом и N,N-диэтиламиноэтил-метакрилатом в органической и водно-органической средах. Определены значения степеней превращения в интерполимерных реакциях. Показано, что природа и состав растворителя оказывают существенное влияние на кинетику комплексообразования. Установлено, что фазовое состояние и состав образующихся интерполиэлектролитных комплексов главным образом определяются плотностью заряда вдоль макромолекулярной цепи сополиамида и составом растворителя.*

**Ключевые слова:** интерполимерные реакции, интерполиэлектролитные комплексы, сульфонатсодержащие ароматические поли- и сополиамиды

**N.N. Smirnova**

Nataliya N. Smirnova (✉)

Department of Chemistry, Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs (VISU), Gorky str.,  
87, Vladimir, 600000, Russia

E-mail: smirnovann@list.ru (✉)

**INTERPOLYELECTROLYTE COMPLEXATION OF SULFONATE-CONTAINING AROMATIC  
POLY- AND COPOLYAMIDES IN ORGANIC AND AQUEOUS-ORGANIC MEDIA**

*Complex formation of sulfonate-containing aromatic poly- and copolyamides with copolymers of acrylonitrile with N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride and N,N-diethylaminoethyl methacrylate was studied in organic and aqueous-organic media. The values of*

*conversion degree for interpolymer reactions were determined. At optimal conditions in the presence of poly-4,4'-(2-sodium sulfonate)diphenylaminoisophthalamide and poly-4,4'-(2-sodium sulfonate)diphenylaminoterephthalamide the degree of conversion was equal to ~0.80 and 0.78, respectively. The reduction of number of sulfonate containing units in the polymer chain to 10% leads to its decrease to ~0.18. It was shown that the nature and composition of the solvent affects the kinetics of interpolymer reactions due to the different ratio of reaggregation during the interacting of function groups in water medium with considerable force of hydrophobic interactions and in organic solvent where these forces dramatically reduce. The phase state and the composition of formed interpolyelectrolyte complexes depends on charge density along macromolecule chain of copolyamide and on the composition of the solvent used. The reduction of the number of sulfonate containing units in the macromolecule leads to polycation component increase in the complex. The formation of stoichiometric interpolyelectrolyte complexes takes place in the solvent with the same composition as that when the most significant unfolding of the polyanion chain was observed. The phase separation during the complex formation by the interpolymer reaction with copolyamide containing 5% of units with sulfonate groups or copolymer of acrylonitrile with N,N-diethylaminoethyl methacrylate is not observed.*

**Key words:** interpolymer reactions, interpolyelectrolyte complexes, sulfonate-containing aromatic poly- and copolyamides

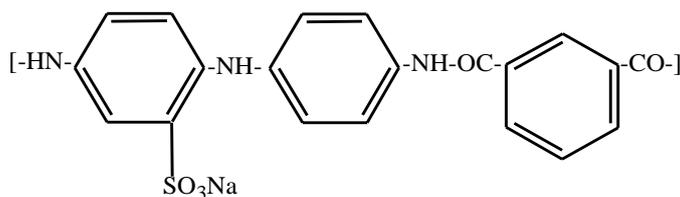
Известно, что электростатическое взаимодействие между макромолекулами, содержащими противоположно заряженные функциональные группы, в водных средах приводит к образованию интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК), стабилизированных главным образом интерполимерными солевыми связями [1]. Такие соединения обладают уникальными свойствами, определившими их применение в качестве высокоэффективных флокулянтов, носителей биологически активных макромолекул, биосовместимых покрытий, полупроницаемых мембран и т.д. [2-5].

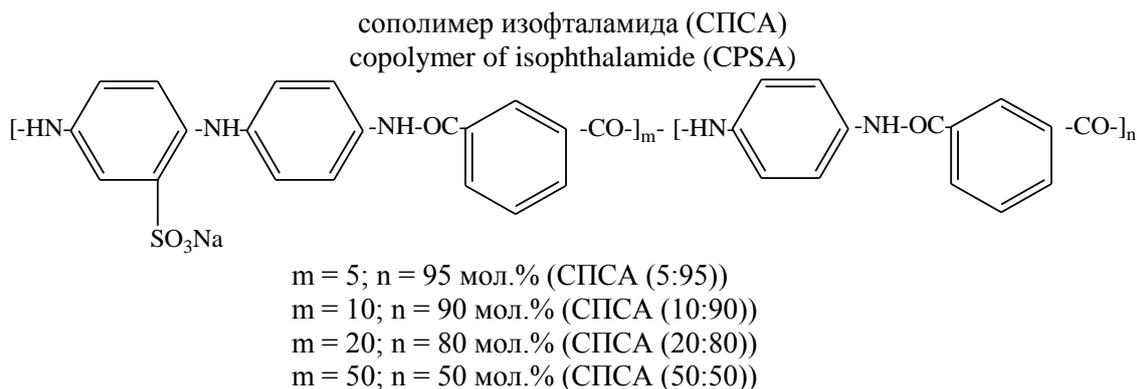
Простейший способ получения ИПЭК заключается в смешении водных растворов, включающих полианионный и поликатионный компоненты [3, 6]. В случае эквимольного соотношения их ионогенных групп и при доведении степени превращения ( $\theta$ ) в интерполимерной реакции (ИПР) до значения близкого к единице, в системе образуются нерастворимые в воде стехиометрические ИПЭК [3]. Эффективными инструментами контроля процесса интерполиэлектrolитного

комплексообразования в водных растворах, а также структуры и свойств образующихся продуктов, являются ионная сила растворов и их pH. Полярность растворителя определяет как силу электростатического, так и интенсивность гидрофобного взаимодействия полимерных компонентов, и поэтому может оказывать существенное влияние на ИПР [6, 7]. Однако переход от водных к органическим средам для большинства известных полиэлектролитов сопровождается потерей растворимости. Перечень систем, способных к комплексообразованию в органических средах, может быть значительно расширен за счет сополимеров, содержащих звенья с ионогенными группами. Наличие в их цепях фрагментов, не участвующих в комплексообразовании, не лишает макромолекулы способности к кооперативному взаимодействию [8].

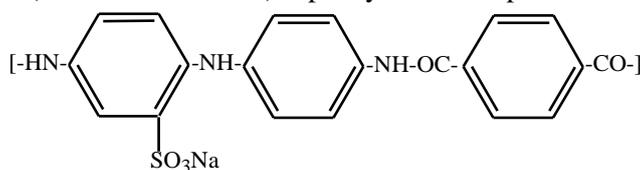
В настоящей работе изучено комплексообразование в интерполимерных системах, включающих сульфатсодержащие поли- и сополиамиды (ОАО «Полимерсинтез» Россия):

поли-4,4'-(2-сульфонат натрия)-дифениламиноизо-фталамид (ПСА-1)  
poly-4,4'-(2-sodium sulfonate)-diphenylaminoiso-phthalamide (PSA-1)





поли-4,4'-(2-сульфонат натрия)-дифениламинтерефталамид (ПСА-2)  
poly-4,4'-(2-sodium sulfonate)-diphenylaminoterephthalamide (PSA-2)



и сополимеры акрилонитрила с N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом (ПАН/ДМДААХ) (ОАО «Каустик» Россия) и N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом (ПАН/ДЭАЭМ) (ОАО НИИ «Ярсинтез» Россия), содержащие соответственно 25 и 70 мол.% звеньев с аминогруппами. Молекулярная масса полианионов равна  $(3,0 - 4,0) \cdot 10^4$ , поликатионов  $\sim 10^5$ . Значение  $pK_a$  аминогрупп сополимера акрилонитрила с ДЭАЭМ составило 6,9.

Особенность рассматриваемых в работе функционализированных полифениленфталамидов заключается в широких возможностях варьирования химического строения макромолекулярной цепи и плотности заряда вдоль нее, что позволяет в рамках решаемой задачи проводить исследования как индивидуального, так и суммарного влияния на процессы межмакромолекулярного взаимодействия характеристик исходных полиэлектролитов и полярности среды.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИПЭК получали смешением в различных соотношениях при интенсивном перемешивании растворов полиэлектролитов в осушенном ДМФА или его смеси с водой.

Для характеристики состава ИПЭК использовали величину  $\varphi$ , рассчитываемую как отношение молярных концентраций соответствующих функциональных групп взаимодействующих полиэлектролитов  $\varphi = [N^+]/[SO_3^-]$ .

Изменение электропроводности, наблюдаемое при кондуктометрическом титровании растворов полиэлектролитов, фиксировали с помо-

щью кондуктометра ИИ 8733N. Концентрация титруемых растворов равна 0,005 моль/л, концентрация титранта – 0,1 моль/л. Эксперименты проводили при комнатной температуре.

Изменение кажущейся оптической плотности в растворах полиэлектролитов фиксировали с помощью фотометра ЛМФ-72.М.1 и фотоэлектродетектора КФК-3. Концентрация растворов равна 0,005 моль/л. Исследования проводили при длине волны 520 нм, при которой исходные полимеры практически не поглощают.

Для измерения размеров частиц в растворах полиэлектролитов и ИПЭК использовали лазерный дифракционный микроанализатор HORIBA LB-550 с источником излучения в виде лазерного диода с  $\lambda = 650$  нм, фотоэлектронным умножителем и Фурье преобразованием. Концентрация растворов составляла 0,001 моль/л. До проведения измерений растворы ИПЭК выдерживали при температуре 25 °С в течение 1 ч. Измерение проводили с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см.

Пленочные образцы получали из растворов полимерных композиций в растворителе ДМФА – вода или ДМФА – вода – хлорид лития. Предварительно высушенные при комнатной температуре и отмытые в дистиллированной воде пленки досушивали при температуре 110 °С в термощкафу. Толщина полученных образцов составляла 10-45 мкм.

Степень превращения в ИПР как отношение числа солевых связей между полиионами к их максимально возможному расчетному числу

определяли методом элементного анализа по натрию:

$$\theta = (c_0 - c_x)/c_0,$$

где  $c_0$  – концентрация натрия в моносульфонатсодержащем ароматическом поли- или сополиамиде, мг/л;  $c_x$  – концентрация натрия в ИПЭК, мг/л.

Количество натрия в образцах определяли после сжигания их навески массой 0,5–1,0 г в муфельной печи при температуре 800 °С. Образующийся сухой остаток растворяли в бидистиллированной воде.

Для определения концентрации ионов натрия в растворе использовали атомно-абсорбционный спектрометр «КВАНТ-Z.ЭТА» или иономер И-500 с ионселективным электродом ЭЛИС-112Na.

ИК спектры пропускания воздушно-сухих пленочных образцов полиэлектролитов и ИПЭК снимали на ИК-спектрометре ФСМ 1202 с Фурье преобразованием.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования гидродинамического поведения растворов моносульфонатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов в ДМФА и смесях ДМФА – вода различного состава показали, что полиэлектролитные свойства макромолекул проявляются при введении в полиамидную цепь минимально 5 мол.% звеньев, содержащих ионогенные группы. На характер зависимости приведенной вязкости раствора  $\eta_{уд}/c$  от его концентрации  $c$  не оказывает столь существенного влияния строение кислотного фрагмента ароматического полиамида, как это наблюдалось в случае водных растворов поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифениленизофталамида и поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифенилентерефталамида [9], что может быть обусловлено относительно большей гибкостью макромолекулярных цепей ПСА-1 и ПСА-2. Значения параметра  $\alpha$  в уравнении Куна-Марка-Хаувинка составляют 0,90 для ПСА-1 и 0,96 для ПСА-2.

Процесс комплексообразования во всех рассматриваемых интерполимерных системах сопровождается снижением  $\eta_{уд}/c$  полианионов при введении противоположно заряженного полиэлектролита. На кривых кондуктометрического титрования наблюдается излом, положение которого определяется составом сополиамида и природой поликатиона. Снижение в полиамидной макромолекуле доли звеньев с сульфатными группами приводит к увеличению содержания в комплексе

поликатионного компонента. Однако, если при взаимодействии СПСА (50:50) с сополимером акрилонитрила с ДМДААХ образуется ИПЭК состава  $\varphi = 2,5$ , то замена поликатиона на сополимер акрилонитрила с ДЭАЭМ приводит к формированию комплекса с  $\varphi = 4,0$ . Большинство авторов [8] сходятся во мнении, что основной причиной отклонения состава образующихся комплексов от стехиометрического в случае участия в ИПР сополимеров является взаимная доступность их ионогенных групп.

Фазовое состояние образующихся ИПЭК определяется линейной плотностью заряда полианионного компонента и величиной  $pK_a$  аминогрупп соответствующего полиоснования. В случае участия в ИПР СПСА (5:95) или сополимера акрилонитрила с ДЭАЭМ фазового разделения в процессе комплексообразования не наблюдается.

Т.к. для моносульфонатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов состав растворителя (за счет изменения диссоциирующей способности, с одной стороны, и термодинамического качества по отношению к изученным системам – с другой) является основным фактором, оказывающим влияние на конформацию их макромолекул в растворе (рис. 1), закономерным является его значительное влияние на состав образующихся ИПЭК (рис. 2).

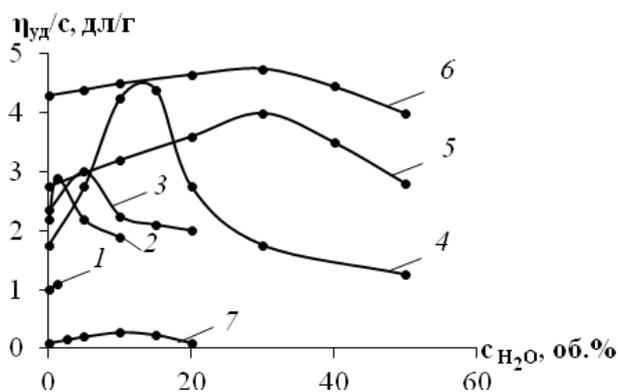


Рис. 1. Влияние концентрации воды в ДМФА на приведенную вязкость растворов поли-м-фениленизофталамида (1), СПСА (5:95) (2), СПСА (10:90) (3), СПСА (50:50) (4), ПСА-1 (5), ПСА-2 (6), ПАН/ДМДААХ (7);  $c_{\text{ПСА}}=0,5$  г/дл,  $c_{\text{ПАН/ДМДААХ}}=0,4$  г/дл,  $T=25^\circ\text{C}$

Fig. 1. The effect of water content in DMF on reduced viscosity of poly-m-phenyleneisophthalamide solutions (1), CPSA (5:95) (2), CPSA (10:90) (3), CPSA (50:50) (4), PSA-1 (5), PSA-2 (6), PAN/DMDAACh (7);  $c_{\text{PSA}}=0.5$  g/dl,  $c_{\text{PAN/DMDAACh}}=0.4$  g/dl,  $T=25^\circ\text{C}$

Формирование стехиометрических ИПЭК наблюдается в растворителе того же состава, при

котором фиксировали наибольшее разворачивание цепей полианиона, что указывает на доминирующую роль доступности ионогенных групп рассматриваемых полимеров в определении состава ИПЭК.

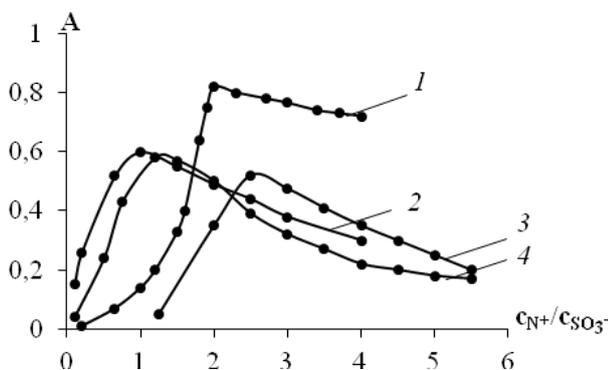


Рис. 2. Влияние концентрации воды в ДМФА на характер кривых турбидиметрического титрования растворов ПСА-1 (1, 2) и СПСА (50:50) (3, 4) сополимером акрилонитрила с ДМДААХ;  $c_{\text{ПСА}}=0,005$  моль/л, растворитель ДМФА – вода 95:5 об.% (1, 3), 85:15 об.% (4), 70:30 об.% (2)

Fig. 2. The effect of water content in DMF on turbidimetric titration curves of PSA-1 (1, 2) and CPSA (50:50) (3, 4) solutions by copolymer of acrylonitrile with DMDAACH;  $c_{\text{PSA}}=0,005$  mol/l, solvent -DMF – water 95:5 vol.% (1, 3), 85:15 vol.% (4), 70:30 vol.% (2)

Введение сополимера акрилонитрила с ДМДААХ в растворы ПСА-1 и ПСА-2 приводит к формированию структурных образований ИПЭК в виде частиц со средним размером  $\sim 248,1$  нм в случае ПСА-2 и  $\sim 217,7$  нм для ПСА-1. Образование более крупных частиц (по сравнению с комплексообразующими системами на основе поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифениленизофталамида и поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифенилентерефталамида [10]) по всей видимости обусловлено различной интенсивностью гидрофобных взаимодействий в водных растворах и в среде органического растворителя.

При оптимальных условиях проведения ИПР (состав растворителя, соотношение взаимодействующих полимерных компонентов) степень превращения  $\theta$  в случае участия в реакции гомополимеров ПСА-1 и ПСА-2 и сополимера акрилонитрила с ДМДААХ составляет  $\sim 0,80$  и  $0,78$  соответственно. Снижение в полимере содержания звеньев с сульфатными группами до 10 мол.% приводит к уменьшению  $\theta$  до  $\sim 0,29$ , а при концентрации «активного» компонента в макромолекулярной цепи 5 мол.%  $\theta$  составляет  $\sim 0,18$ .

Сравнительный анализ ИК спектров пленочных образцов, полученных на основе поли-м-фениленизофталамида, ПСА-1 и ИПЭК ПСА-1 – сополимер акрилонитрила с ДМДААХ, позволил установить наличие в них полос поглощения

Амид I и Амид II ( $\sim 1654$   $\text{cm}^{-1}$  и  $\sim 1541$   $\text{cm}^{-1}$ ). Положение этих полос во всех рассматриваемых спектрах не претерпевает существенных изменений. В образцах из ПСА-1 и ИПЭК присутствуют полосы поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний  $\text{SO}_2$  в группе  $-\text{SO}_3\text{Na}$  ( $\sim 1200$   $\text{cm}^{-1}$  и  $\sim 1030, 1077$   $\text{cm}^{-1}$ ). Введение в композицию на основе ПСА-1 сополимера акрилонитрила с ДМДААХ приводит к смещению полосы, соответствующей асимметричным валентным колебаниям  $\text{SO}_2$ , с  $1189$   $\text{cm}^{-1}$  до  $1181$   $\text{cm}^{-1}$  и ее расщеплению в результате превращения плеча  $\sim 1204$   $\text{cm}^{-1}$  в пик с координатой соответствующего максимума  $1207$   $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3). Подобный характер спектральных изменений наблюдается при электростатическом взаимодействии сульфатных групп полианиона с противоположно заряженными группами полиоснования [11].

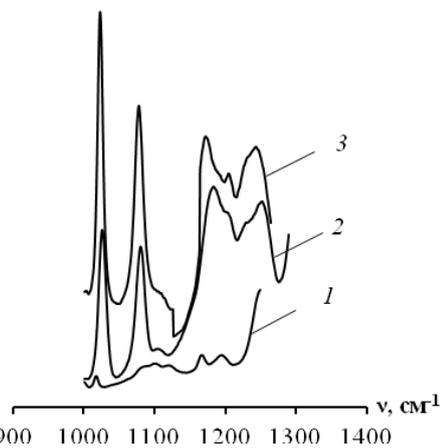


Рис. 3. ИК спектры поли-м-фениленизофталамида (1), поли-4,4'-(2-сульфат натрия)-дифениламинисофталамида (2) и ИПЭК (3)

Fig. 3. IR spectra of poly-m-phenyleneisophthalamide (1), poly-4,4'-(2-sodium sulfonate) diphenylaminisophthalamide (2) and ИПЭК (3)

Снижение степени превращения в ИПР с участием моносульфатсодержащих ароматических полиамидов (по сравнению с ИПР водорастворимых бисульфатсодержащих полифениленфталамидов и ПДМДААХ) и ослабление гидрофобных взаимодействий между формирующими комплексы макромолекулами, приводит к уменьшению их устойчивости. Такие комплексы могут быть переведены в раствор путем повышения его ионной силы. В ИПЭК на основе ПСА-1 изменение фазового состояния наблюдалось при  $c_{\text{LiCl}} \sim 0,25$  моль/л, для СПСА (50:50) – при  $c_{\text{LiCl}} \sim 0,20$  моль/л, а для СПСА (10:90) – при  $c_{\text{LiCl}} \sim 0,10$  моль/л.

Природа растворителя оказывает значительное влияние на кинетику ИПР (рис. 4), что,

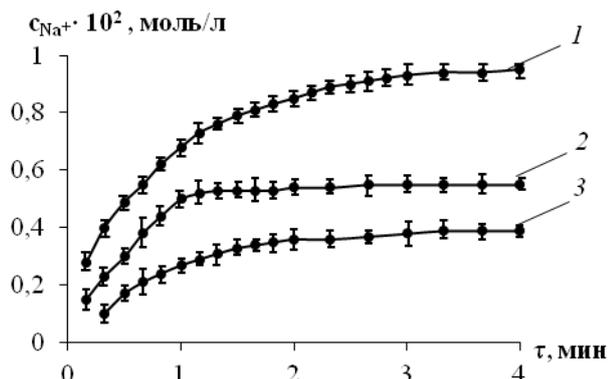


Рис. 4. Изменение концентрации ионов натрия в ходе ИПР в водном растворе (1) и в смеси ДМФА – вода (95:5 об.%) (2, 3) в системах: поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифенилизофталамид – ПДМДААХ (1), ПСА-1 – сополимер акрилонитрила с ДМДААХ (2), СПСА (50:50) – сополимер акрилонитрила с ДМДААХ (3);  $c_{\text{PSA}}=0,005$  моль/л,  $T=25$  °C

Fig. 4. Concentration change in sodium ions during IPR in water solution (1) and in DMF – water (95:5 vol.%) mixture (2, 3) for systems: poly-4,4'-(2,2'-sodium disulfonate) diphenyleneisophthalamide – PDMDAACH (1), PSA-1 – copolymer of acrylonitrile with DMDAACH (2), CPSA (50:50) – copolymer of acrylonitrile with DMDAACH (3);  $c_{\text{PSA}}=0,005$  mol/l,  $T=25$  °C

#### ЛИТЕРАТУРА

- Smid J., Fish D. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. N.Y.: Wiley. 1988. V. 11. P. 720-739.
- Kabanov V.A. In: Multilayer Thin Films. Weinheim: Wiley-VCH. 2003. P. 47-83.
- Кабанов В.А. Усп. химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 5-24.
- Измурдов В.А. Усп. химии. 2008. Т. 77. № 4. С. 401-415.
- Смирнова Н.Н., Федотов Ю.А. Мембраны. 2002. № 14. С. 60-67.
- Tsuchida E., Abe K. Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1-125.
- Пергушов Д.В., Ремизова Е.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. ДАН. 2006. Т. 406. № 5. С. 642-646.
- Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Вестн. АН КазССР. 1989. № 10. С. 43-49.
- Смирнова Н.Н., Кулагина А.Ю., Федотов Ю.А. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 75-78.
- Смирнова Н.Н., Ширкин Л.А. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 79-83.
- Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир. 1972. 430 с.

#### REFERENCES

- Smid J., Fish D. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. N.Y.: Wiley. 1988. V. 11. P. 720-739.
- Kabanov V.A. In: Multilayer Thin Films. Weinheim: Wiley-VCH. 2003. P. 47-83.
- Kabanov V.A. Usp. Khimiyi. 2005. V. 74. N 1. P. 5-24 (in Russian).
- Izmurdiv V.A. Usp. Khimiyi. 2008. V. 77. N 4. P. 401-415 (in Russian).
- Smirnova N.N., Fedotov Yu.A. Membrany. 2002. N 14. P. 60-67 (in Russian).
- Tsuchida E., Abe K. Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1-125.
- Pergushov D.V., Remizova E.V., Zezin A.B., Kabanov V.A. Dokl. Akad. Nauk. 2006. V. 406. N 5. P. 642-646 (in Russian).
- Bekturov E.A., Bimendina L.A. Vestn. Akad. i Nauk KazSSR. 1989. N 10. P. 43-49 (in Russian).
- Smirnova N.N., Kulagina A.Yu., Fedotov Yu.A. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 4. P. 75-78 (in Russian).
- Smirnova N.N., Shirkin L.A. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 4. P. 79-83 (in Russian).
- Zundel G. Hydration and Intermolecular Interaction. Infrared Investigations with Polyelectrolyte Membranes. N.Y.: Academic. 1969. 430 p.

Поступила в редакцию 25.04.2016  
Принята к опубликованию 18.05.2016

Received 25.04.2016  
Accepted 18.05.2016

Т 59 (7)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
Т 59 (7)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

**Для цитирования:**

Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Козадерова О.А., Ким К.Б. Энтальпия взаимодействия ионообменных гетерогенных мембран и их гранулированных аналогов с раствором нитрата аммония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 29–34.

**For citation:**

Niftaliev S.I., Peregudov Yu.S., Kozaderova O.A., Kim K.B. Enthalpy of interaction of ion-exchange heterogeneous membranes and their granular analogues with ammonium nitrate solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 29–34.

УДК 544.332

**С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, О.А. Козадерова, К.Б. Ким**

Сабухи Ильич Нифталиев (✉), Юрий Семенович Перегудов, Ольга Анатольевна Козадерова (✉), Ксения Борисовна Ким

Кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 19, Воронеж, Российская Федерация, 394000  
E-mail: sabukhi@gmail.com (✉), inorganic\_033@mail.ru, kozaderova-olga@mail.ru (✉), kmkseniya@yandex.ru

**ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНООБМЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН И ИХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ С РАСТВОРОМ НИТРАТА АММОНИЯ**

*Калориметрическим методом исследован процесс взаимодействия гетерогенных ионообменных мембран катионного и анионного типа, а также их аналогов – гранулированных ионитов КУ-2-8 и АВ-17-8 – с раствором нитрата аммония. На основе экспериментальных результатов рассчитана энтальпия процесса.*

**Ключевые слова:** энтальпия, гетерогенные ионообменные мембраны, иониты, калориметрический метод, раствор нитрата аммония

**S.I. Niftaliev, Yu.S. Peregudov, O.A. Kozaderova, K.B. Kim**

Sabukhi I. Niftaliev (✉), Yuriy S. Peregudov, Olga A. Kozaderova (✉), Kseniya B. Kim

Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution ave., 19, 394000, Voronezh, Russia  
E-mail: sabukhi@gmail.com (✉), inorganic\_033@mail.ru, kozaderova-olga@mail.ru (✉), kmkseniya@yandex.ru

## ENTHALPY OF INTERACTION OF ION-EXCHANGE HETEROGENEOUS MEMBRANES AND THEIR GRANULAR ANALOGUES WITH AMMONIUM NITRATE SOLUTION

*Ion-exchange membranes are widely used for extraction, separation and concentration of aqueous nitrogen-containing solutions. In the study the heterogeneous ion-exchange membranes of cationic type- MK-40, Ralex CM (H) -PP, MK-41 – and anionic type - MA-41, Ralex AM (H) -PP and also their granular analogues – cation exchanger KY-2-8 and anion exchanger AB-17-8 were used. Sorption of nitrate ions and ammonium ions was conducted from the ammonium nitrate solution with concentration of 0.012 mole / dm<sup>3</sup>. To determine sorption thermochemical characteristics of the studied ions the calorimetric method was used. It was found that for all the studied types of membranes and ion exchangers the processes were accompanied by heat evolution. From the calorimetric measurements the thermokinetic interaction curves of cation-exchange membranes and KY-2-8 with the ammonium nitrate solution and anion-exchange membranes and AB-17-8 with the solution of the same salt were obtained. According to the curves the power of heat evolution and time of the process were determined. It was shown that the ion exchangers KY-2-8 and AB-17-8 are characterized by a longer time to achieve the maximum of heat evolution and process time than for the similar membranes. This fact is explained by the different number and accessibility of the functional groups in the membranes and ion exchangers. From the thermo-kinetic curves the enthalpies of interaction were calculated. The process of the interaction between the granular ion exchangers and ions is characterized by higher values of the enthalpy than for the membranes which large steric effects are common for. Saline concentration, nature of exchangeable ions and type of functional groups of the ion exchanger and also its moisture content influence the enthalpy value. Experimental calorimetric data indicated that the energy costs connected with the effects of dehydration and conformational changes in the sorbent polymer chains do not overlap the exothermic sorption effect. The calorimetric method is informative to determine the nature and mechanism of sorption.*

**Key words:** enthalpy, heterogeneous ion-exchange membranes, ion exchangers, calorimetric method, ammonium nitrate solution

Применение ионообменных мембран и ионитов для извлечения, разделения и концентрирования водных азотсодержащих растворов в последнее время получает все большее распространение, так как способствует разработке и внедрению экологичных безотходных технологий. Так, использование процесса электродиализа для обработки сточных вод производства минеральных удобрений, основным компонентом которых является нитрат аммония, позволяет получить концентрат и дилоат, используемые вторично в том же технологическом цикле [1]. Практическое применение ионообменных материалов требует знания термохимических характеристик сорбции изучаемых ионов. Поэтому представляет интерес калориметрическое исследование взаимодействия ионообменных мембран и гранул с водным раствором нитрата аммония.

В работе использовались гетерогенные ионообменные мембраны катионного – МК-40, Ralex CM(H)-PP, МК-41 – и анионного типа – МА-41, Ralex AM(H)-PP, а также их гранулированные аналоги – катионит КУ-2-8 и анионит АВ-17-8 (табл. 1).

Сорбция нитрат-ионов и ионов аммония проводилась из раствора нитрата аммония с кон-

Таблица 1

Характеристики гетерогенных мембран  
Table 1. Characteristics of heterogeneous membranes

	Марка ионита, входящего в состав мембраны	Функциональные группы	Связующее	Армирующая ткань
МК-40	КУ-2-8	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	полиэтилен	капрон
МК-41	КФ-1	-PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		
МА-41	АВ-17-8	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
Ralex CM(H)-PP	-	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		полипропилен
Ralex AM(H)-PP	-	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> )		

центрацией 0,012 моль/дм<sup>3</sup>. Катионообменные мембраны и катионит находились в Н<sup>+</sup>-форме, анионообменные мембраны и анионит – в ОН<sup>-</sup>-форме. Подготовка ионитов и мембран для экспериментов проводилась по стандартным методикам [2]. Все исследуемые мембраны являются гетерогенными: состоят из ионита, распределенного в пленке инертного связующего материала – полиэтилена. В них отсутствует сплошная фаза ионообменного материала. Перенос ионов происходит в местах контакта ионообменной смолы друг с другом, а также благодаря раствору, находящемуся между частицами [3]. Из результатов анализа микрофотографий поверхности мембран известно, что часть поверхности, занятой гранулами ионита, для мембран Ralex составляет 25–30%, у мембран МК-40 и МА-41 эта характеристика в 2 раза ниже. Наибольшая доля частиц ионообменника, выходящего на поверхность, для Ralex CMН имеет размер 1–2 мкм, для МК-40 98% зерен поверхности с радиусом более 2 мкм [4].

Исследование процесса взаимодействия мембран и ионитов с раствором нитрата аммония проводили при 25 °С на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 [5-7]. Методика эксперимента заключалась в следующем. В калориметрический стакан помещали 50 см<sup>3</sup> раствора нитрата аммония, в лодочку, плавающую на поверхности – 0,5 г мембраны (или 0,25 г ионита) и 3 см<sup>3</sup> дистиллированной воды для набухания. Навеска ионита и мембраны подбирались с учетом равенства количества их функциональных групп. Взвешивание ионообменных материалов осуществляли на аналитических весах WA 34 TYP PRLT-14 с точностью до 0,00012. Калориметр термостатировался в течение 24 ч. Температура рабочих ячеек выставлялась с погрешностью ±1 °С. Затем ионообменный материал и раствор нитрата аммония соединялись, и тепловые эффекты их взаимодействия автоматически регистрировались, данные выводились на компьютер, погрешность не превышала 2%. После калориметрического измерения раствор отделяли от мембраны (ионита) и анализировали на содержание ионов нитрата и аммония [8]. Количество сорбированного вещества (q) определяли по разнице исходной (C<sub>0</sub>) и равновесной (C<sub>p</sub>) концентрации обменивающихся ионов в растворе, а также с учетом объема раствора (V) и массы (m) навески образца ионообменного материала по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}$$

Концентрацию ионов аммония и нитрат-ионов в растворе находили методом прямой потенциометрии.

Величина сорбции ионов из раствора нитрата аммония с концентрацией 0,012 моль/дм<sup>3</sup> исследуемыми мембранами, а также значения полной обменной емкости и влагосодержание изучаемых ионообменников представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Сорбционные характеристики и влагосодержание ионообменных мембран и гранул**

**Table 2. Sorption characteristics and moisture content of ion-exchange membranes and granules**

	Влагосодержание, %	ПОЕ <sup>1</sup>	ПОЕ <sup>2</sup>
МК-40	34±1	2,20±0,10	1,19±0,08
МК-41	35±1	2,80±0,22	0,50±0,05
Ralex CM(H)-PP	28±1	1,60±0,12	1,00±0,08
KY-2-8	46±2	4,70±0,35	2,26±0,16
МА-41	36±1	2,10±0,20	1,19±0,08
Ralex AM(H)-PP	30±1	1,60±0,12	0,87±0,08
AB-17-8	46±2	4,30±0,30	2,44±0,15

Примечания: <sup>1</sup> Полная обменная емкость, ммоль/г (по NaOH или HCl с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>). <sup>2</sup> Рабочая обменная емкость, ммоль/г (в растворе NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> с концентрацией 0,012 моль/дм<sup>3</sup>)

Note: <sup>1</sup> Total exchange capacity, mmol/g (on NaOH or HCl of 0.1 mol/l concentration). Working exchange capacity, mmol/g (for NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution of 0.012 mol/l concentration)

Таким образом, для катионообменников величина сорбции ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> уменьшается в ряду: KY-2-8 > МК-40 > Ralex CM(H)-PP > МК-41. Для анионообменников сорбция NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - ионов на образцах снижается в следующем порядке: AB-17-8 > МА-41 > Ralex AM(H)-PP. Более низкие сорбционные характеристики мембраны МК-41 по сравнению с МК-40 для нитрата аммония объясняются тем, что при сорбции ионов фосфоновокислым катионообменником из нейтральных и слабокислых растворов идет замещение лишь одного из двух противоионов водорода, фосфоновокислая группа ионизирована полностью только в щелочных растворах.

Величина сорбции ионов для катионообменной и анионообменной мембран Ralex несколько ниже, чем для мембран МК-40 и МА-41 из-за изначально меньшей полной обменной емкости этих образцов.

При изучении процессов сорбции ионов из водных растворов необходимо учитывать их гидратационные характеристики. В табл. 3 приведены некоторые характеристики исследованных ионов, такие как ионный радиус, энтальпии (ΔH<sub>гидр</sub>) и

энтропии ( $\Delta S_{\text{гидр}}$ ) гидратации, изменение энтропии воды при гидратации данных катионов ( $\Delta S_{\text{II}}$ ) [9].

Таблица 3

Ионный радиус (по Гольдшмидту), энтальпия и энтропия гидратации, изменение энтропии воды при гидратации ионов

Table 3. The ionic radius (on Goldschmidt), enthalpy and entropy of hydration, entropy change of water at hydration of ions

Ион	r, нм	$-\Delta H_{\text{гидр}}$ кДж/моль	$-\Delta S_{\text{гидр}}$ , Дж/(моль·К)	$-\Delta S_{\text{II}}$ , Дж/(моль·К)
$\text{NH}_4^+$	0,143	797,1	214,2	5,4
$\text{NO}_3^-$	0,155	-127,2	233,9	9,2

Видно, что  $\Delta S_{\text{гидр}}$  зависит от радиуса ионов. При введении в воду неорганических ионов они взаимодействуют с молекулами воды, изменяют ее структуру, характерную для чистой воды. В связи с этим возможны два типа взаимодействий. Один приводит к большей подвижности молекул воды и сопровождается ростом энтропии (эффект разупорядочения), второй – стабилизирует структуру воды и сопровождается уменьшением энтропии (эффект упорядочения). Общий знак  $\Delta S_{\text{II}}$  зависит от преобладающего влияния одного из этих эффектов. Эта величина относит исследуемые ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  к структурообразователям воды.

Также необходимо учитывать вклад в изменение структуры воды, связанный с дополнительным эффектом упорядочения молекул воды за счет вращения многоатомных и комплексных ионов. Он проявляется в стабилизации структуры воды за счет упрочнения водородной связи между ее молекулами [9].

По результатам калориметрических измерений получены термокинетические кривые  $W = f(\tau)$  взаимодействия катионообменных мембран и КУ-2-8 с раствором нитрата аммония и анионообменных мембран и АВ-17-8 с раствором той же соли, приведенные на рис. 1 и 2, соответственно.

Данные зависимости представляют собой изменение величины выделенного тепла в единицу времени в результате протекающих процессов.

Как видно из рис. 1 и 2, для всех исследуемых типов мембран и ионитов процессы сопровождаются выделением тепла, и имеется один ярко выраженный максимум на термокинетических кривых, сравнение которых показывает, что они близки по форме, но различаются по высоте пика и длительности процесса. Так, для мембран МК-40, Ralex-СМ и МК-41 максимум тепловыделения ( $W_{\text{max}}$ ) одинаков, а для катионита КУ-2-8 наблюдается увеличение  $W_{\text{max}}$  почти в 2 раза. Данный

факт, вероятно, объясняется тем, что в процессе взаимодействия катионита с ионами  $\text{NH}_4^+$  участвует большее число функциональных групп по сравнению с мембранами.

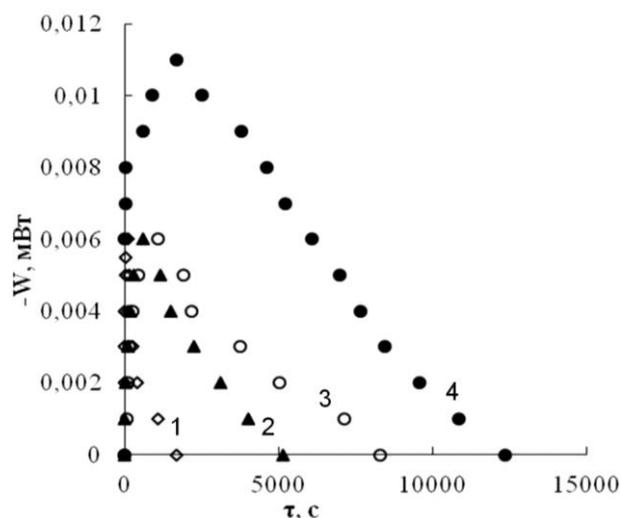


Рис. 1. Термокинетические кривые взаимодействия ионов  $\text{NH}_4^+$  с катионообменными мембранами и катионитом при концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,012 моль/дм<sup>3</sup>: 1 - МК-41, 2 - RalexСМ(Н)-PP, 3 - МК-40, 4 - КУ-2-8

Fig. 1. Thermo kinetic curves of the ions  $\text{NH}_4^+$  interaction with the cation exchange membranes and cationite at concentration of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  of 0.012 mole/dm<sup>3</sup>: 1 - МК-41, 2 - Ralex CM (H) -PP, 3 - МК-40, 4 - КУ-2-8

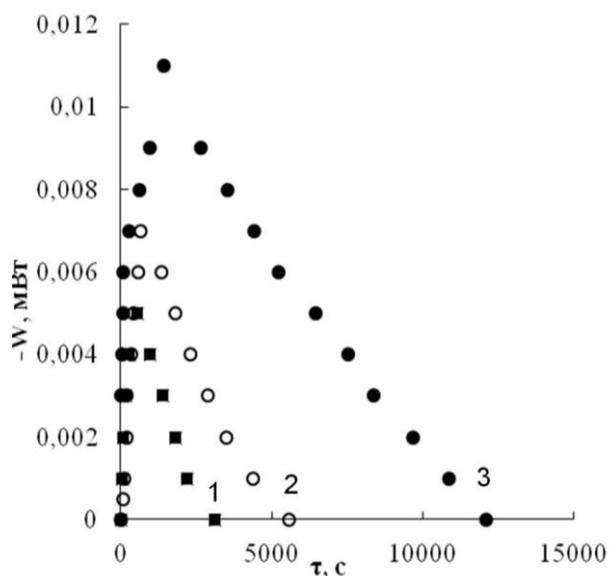


Рис. 2. Термокинетические кривые взаимодействия ионов  $\text{NO}_3^-$  с анионообменными мембранами и анионитом при концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,012 моль/дм<sup>3</sup>: 1 - Ralex AM(Н)-PP, 2 - МА-41, 3 - АВ-17-8

Fig. 2. Thermo kinetic curves of the ions  $\text{NO}_3^-$  interaction with the anion exchange membranes and anionite at concentration of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  of 0.012 mole/dm<sup>3</sup>: 1 - Ralex AM (H) -PP, 2 - МА-41, 3 - АВ-17-8

Второе отличие для катионита КУ-2-8 связано с большим временем достижения максимума тепловыделения  $\tau_{\max}$  (табл. 4). По термокинетическим кривым (рис. 1, 2) были рассчитаны энтальпии взаимодействия мембран и ионитов с ионами  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$ , которые также приведены в табл. 4.

Таблица 4

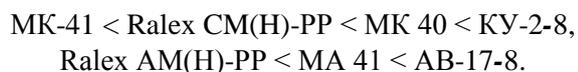
Результаты термокинетических измерений и энтальпии взаимодействия мембран и ионитов с ионами  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  в водном растворе

**Table 4. Results of the thermo kinetic measurements and of the enthalpy of interaction of membranes and ion exchangers with ions of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$  in the aqueous solution**

n/n	Ионит/мембрана	$\tau_{\max}$ , с	$\tau_{\text{общ}}$ , с	$-\Delta H$ , Дж/моль
1	МК-40	1073	8300	740
2	Ralex CM(H)-PP	600	5150	586
3	КУ-2-8	1690	12350	956
4	МК-41	99	1700	64
5	МА-41	980	7550	566
6	Ralex AM(H)-PP	550	3120	480
7	AB-17-8	1439	12100	732

Также необходимо отметить, что максимум тепловыделения для зернистого анионита АВ-17-8 наступает позже, чем для мембран МА-41 и RalexAM(H)-PP. Это связано с разным количеством и доступностью функциональных групп в мембранах и ионитах. Из табл. 4 видно, что общая продолжительность процесса взаимодействия ( $\tau_{\text{общ}}$ ) катионита КУ-2-8 с ионами  $\text{NH}_4^+$  превышает в 1,5 раза  $\tau_{\text{общ}}$  для мембраны МК 40, в 2,4 раза  $\tau_{\text{общ}}$  для мембраны RalexCM(H)-PP и в 4,9 раза  $\tau_{\text{общ}}$  для фосфоновокислой мембраны МК-41. Для АВ-17-8 наблюдается аналогичная картина:  $\tau_{\text{общ}}$  этого анионообменника в 1,6 и 3,9 раз больше, чем данная характеристика для МА-41 и RalexAM(H)-PP соответственно.

Полученные результаты позволяют расположить исследуемые мембраны и иониты в порядке возрастания количества выделенного тепла, величина которого пропорциональна площади под кривой для зависимости  $W = f(\tau)$ , следующим образом:



Данные ряды совпадают с изменениями параметров сорбции нитрат-ионов и ионов аммония, представленными в табл. 2.

Величина энтальпии зависит от концентрации солевого раствора, природы обмениваемых ионов и вида функциональных групп ионообменника. Процесс взаимодействия ионообменников с ионами складывается из параллельно идущих стадий, каждая из которых дает определенный вклад в энтальпию процесса в целом ( $\Delta H$ ). Необходимо учитывать следующие основные вклады: сорбцию ионов мембраной (ионитом) ( $\Delta H_{\text{сорб}}$ ), дегидратацию ионов ( $\Delta H_{\text{д.и.}}$ ) и функциональных групп мембраны (ионита) ( $\Delta H_{\text{д.ф.}}$ ), изменение структуры воды в растворе и фазе ионообменника ( $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ ), деформацию полимерных цепей ионообменников для образования сорбционных центров ( $\Delta H_{\text{деф}}$ ). Преобладание той или иной стадии будет определять знак энтальпии.

Энтальпия сорбции ионов мембранами (ионитами) может быть представлена формулой:

$$\Delta H_{\text{сорб}} = \Delta H - (\Delta H_{\text{д.и.}} + \Delta H_{\text{д.ф.}} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{деф}}).$$

Как следует из экспериментальных данных, вероятно, что экзотермический эффект сорбции мембранами и ионитами указанных ионов не перекрывается энергетическими затратами, связанными с дегидратационными эффектами и конформационными изменениями полимерных цепей. Величина  $\Delta H_{\text{сорб}}$  будет в большей степени влиять на  $\Delta H$ . Это характерно для обменного механизма сорбции ионов мембранами и ионитами.

Энтальпия взаимодействия гелевых ионообменников КУ-2-8 и АВ-17-8 с ионами  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  выше, чем  $\Delta H$  ионообменных мембран, изготовленных на их основе и содержащих до 65% ионита (гелевой фазы). Это можно объяснить тем, что при сорбции на ионообменных мембранах действуют стерические затруднения. Также на величину  $\Delta H$  влияет влагосодержание исследуемых образцов. Чем выше влагоемкость ионообменника (табл. 2), тем меньше влияние вклада эффекта дегидратации ионов (эндотермического) на общую энтальпию взаимодействия, и тем выше экзотермический эффект взаимодействия в системе "ионообменник – раствор нитрата аммония".

Необходимо отметить информативность калориметрического метода при определении природы и механизма сорбционных процессов. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования возможностей использования ионообменных мембран и гранул для решения практических задач.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Ким К.Б., Малявина Ю.М.** *Хим. пром. сегодня*. 2014. № 7. С. 52-56.
2. **Полянский Н.Г.** Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 280 с.
3. **Гаршина Т.И.** Ионообменные мембраны производства ОАО "Щекиноазот". Тез. докл. Рос. научн. конф. "Ионный перенос в органических и неорганических мембранах". Сб. тр. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Краснодар: Туапсе: Изд-во КубГУ. 2006. С. 44.
4. **Васильева В. И., Жильцова А. В., Акберова Э. М., Фатаева А. И.** *Конден. среды и межфазн. гран.* 2014. Т. 16. Вып. 3. С. 257 – 261.
5. **Амелин А.Н., Лейкин Ю.А.** Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: ВГУ. 1991. 103 с.
6. **Копылова В.Д., Зверев О.М., Астапов А.В., Перегудов Ю.С.** *Журн. физ. хим.* 2008. Т. 82. № 4. С. 739.
7. **Бондарева Л.П., Перегудов Ю.С., Овсянникова Д.В., Астапов А. В.** *Сорбцион. и хроматограф. проц.* 2009. Т. 9. Вып. 4. С. 477.
8. **Самсонов Г.В., Тростянская Г.В., Елькин Г.Э.** Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Химия. 1969. 335 с.
9. **Крестов Г.А.** Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1984. 272 с.

## REFERENCES

1. **Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B., Malyavina Yu.M.** *Khim. prom. segodnya*. 2014. N 7. P. 52-56 (in Russian).
2. **Polyanskiy N.G.** Methods of ion exchangers studying. M.: Khimiya. 1976. 280 p. (in Russian).
3. **Garshina T.I.** Ionoobmennye membrany proizvodstva OAO "Shhekinoazot". Tez. dokl. Ros. nauchn. konf. "Ionnyj perenos v organicheskikh i neorganicheskikh membranah". Sb. tr. "Ionnyj perenos v organicheskikh i neorganicheskikh membranah. Krasnodar: Tuapse: Izd-vo KubGU. 2006. P. 44 (in Russian).
4. **Vasil'eva V.I., Zhil'tsova A.V., Akberova E.M., Fataeva A.I.** *Konden. sredy i mezhfazn. gran.* 2014. V. 16. N 3. P. 257 – 261 (in Russian).
5. **Amelin A.N., Leykin Yu.A.** Calorimetry of ion exchange processes. Voronezh: VGU. 1991. 103 p. (in Russian).
6. **Kopylova V.D., Zverev O.M., Astapov A.V., Peregudov Yu.S.** *Zhurn. Fiz. Khim.* 2008. V. 82. N 4. P. 739 (in Russian).
7. **Bondareva L.P., Peregudov Yu.S., Ovsyannikova D.V., Astapov A.V.** *Sorbtsion. i khromatograf. prots.* 2009. V. 9. N 4. P. 477 (in Russian).
8. **Samsonov G.V., Trostyanskaya G.V., El'kin G.E.** Ion exchange. Sorption of organic substances. L.: Khimiya. 1969. 335 p. (in Russian).
9. **Krestov G.A.** Thermodynamics of the ionic processes in solutions. L.: Khimiya. 1984. 272 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 26.04.2016  
Принята к опубликованию 27.05.2016*

*Received 26.04.2016  
Accepted 27.05.2016*

**Для цитирования:**

Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Свиридов А.В. Извлечение индия из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами. *Иzv. вузов. Химия и хим. техно-логия*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 35–41.

**For citation:**

Timofeev K.L., Maltsev G.I., Sviridov A.V. Indium extraction from solutions with modified aluminosilicates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 35–41.

УДК 66.08:669.872:661.183

**К.Л. Тимофеев, Г.И. Мальцев, А.В. Свиридов**

Константин Леонидович Тимофеев

АО «Уралэлектромедь», пр. Успенский, 1, Верхняя Пышма, Свердловская обл., Российская Федерация, 624091

E-mail: K.Timofeev@elem.ru

Геннадий Иванович Мальцев (✉)

Кафедра химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов, Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, д. 37, Екатеринбург, Российская Федерация, 620100

ОАО «Уралэлектромедь», пр. Успенский, 1, Верхняя Пышма, Свердловская обл., Российская Федерация, 624091

E-mail: mgi@elem.ru (✉)

Алексей Владиславович Свиридов

Кафедра химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов Уральского государственного лесотехнического университета, Сибирский тракт, д. 37, Екатеринбург, Российская Федерация, 620100

E-mail: asv1972@mail.ru

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИНДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ  
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ**

*Получены изотермы адсорбции индия, железа и цинка из поликомпонентных растворов на модифицированном ди(2-этил-гексил)фосфорной кислотой монтмориллоните. Показано, что процессы адсорбции могут быть достоверно описаны с помощью моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Форма изотерм определяется как свойствами поверхности сорбента, так и формами нахождения ионов металлов в водных растворах. Установлен ряд сродства реагента «Метозоль» к извлекаемым ионам металлов из раствора с предварительно восстановленным железом(III):  $In^{3+} > Fe^{2+} > Zn^{2+}$ , что обуславливает целесообразность его использования для селективной сорбции индия из сложных по составу технологических растворов цинкового производства.*

**Ключевые слова:** монтмориллонит, алюмосиликаты, индий, железо, цинк, сорбция, интеркаляция

**K.L. Timofeev, G.I. Maltsev, A.V. Sviridov**

Konstantin L. Timofeev

Technical Department, Joint-stock company "Uralelektromed", Uspenskiy Ave., 1, Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russia

E-mail: K.Timofeev@elem.ru

Gennadiy I. Maltsev (✉)

Department of Chemical Wood Technology, Biotechnology and Nanomaterials, Ural State Forest Engineering University, Sibirskiy trakt, 37, Yekaterinburg, 620100, Russia

E-mail: mgi@elem.ru (✉)

Alexey V. Sviridov

Department of Chemical Wood Technology, Biotechnology and Nanomaterials, Ural State Forest Engineering University, Sibirskiy trakt, 37, Yekaterinburg, 620100, Russia

E-mail: asv1972@mail.ru

## INDIUM EXTRACTION FROM SOLUTIONS WITH MODIFIED ALUMINOSILICATES

*The aim of this work was to study the adsorption of indium from aqueous solutions on modified highly dispersed aluminosilicates for the recovery of indium from technological solutions. The adsorption isotherms of indium, iron and zinc from multi component solutions on modified by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid montmorillonite were obtained. It was shown that adsorption processes can be reliably described by models of Langmuir and Freundlich ( $R_2 = 0.96-0.99$ ). The shape of the isotherms is determined both by the surface properties of the sorbent and forms of presence of metal ions in aqueous solutions. The highest value of Langmuir constant  $K_{ads} = 422.65$  for reagent "Metosol" was obtained for ions of indium, which indicates the preferential affinity of the sorbing mineral to this element, since the corresponding figures for the ions  $Fe^{2+}$  (1.09) and  $Zn^{2+}$  (0.78) are close to unity. At sorption of metal ions from model solution in the range of acidity of 1-20 g/dm<sup>3</sup> of  $H_2SO_4$  the extraction of indium remains unchanged at ~70 %, and iron – is reduced from 39 to 15% of the initial content. With the further increase of acidity to 100 g/dm<sup>3</sup> of  $H_2SO_4$ , the recovery of indium is reduced to 40 %; iron down to 14 %. In the examined range of concentration of sulfuric acid the extraction of zinc is from 6.0 to 7.5 percent. The value of the static exchange capacity for the studied metals are mmol/g: 0.39–0.23 of indium; 0.11–0.04 of iron(III); 0.05–0.04 of zinc. A rank of affinity of reagent "Metosol" to extract the metal ions from solution with pre-reduced iron(III) was  $In^{3+} > Fe^{2+} > Zn^{2+}$  which determines the feasibility of its use for the selective adsorption of indium from the complex composition of technological solutions of zinc production.*

**Key words:** montmorillonite, aluminosilicates, indium, iron, zinc, sorption, intercalation

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальность выполненных исследований обусловлена высокой эффективностью использования редких металлов, в частности индия, в современных наукоемких отраслях и технологиях (электронике, лазерной технике, подшипниковых и легкоплавких сплавах, высококачественных сталях, электромагнитных и оптических материалах, новой керамике и композитах и др.), что приводит

к динамичному расширению его потребления в экономически развитых странах мира [1-3]. Основными сырьевыми источниками металла являются отходы и промежуточные продукты производства цинка, в меньшей степени – свинца и олова, содержащие 0,001-0,1% индия [4-6].

Перспективным для извлечения и концентрирования индия из сложных по составу технологических растворов представляется селективная сорбция на природных модифицированных

алюмосиликатах, широко используемых в последнее время в различных гидрометаллургических процессах [7-10].

Ранее было показано [11, 12], что эффективность сорбции на высокодисперсных алюмосиликатных сорбентах может быть резко увеличена путем интеркаляционной модификации их поверхности [13]. Синтезированные реагенты представляют собой тонкопористые сорбенты с саморасширяющейся структурой. Закономерности адсорбции ионов металлов на поверхности таких сорбентов изучены недостаточно, хотя представляют большой научный и практический интерес.

Целью работы являлось изучение адсорбции индия из водных растворов на модифицированных высокодисперсных алюмосиликатах и оценка возможности их использования в качестве альтернативы или в совокупности с экстракцией для извлечения индия из технологических растворов.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В качестве природных высокодисперсных алюмосиликатов использовали монтмориллониты Курганского и Зырянского месторождений, модификацию поверхности которых осуществляли посредством интеркаляционного синтеза с помощью анионных и амфотерных прекурсоров неорганической и органической природы [11]. Интеркаляция осуществлялась за счет внедрения и закрепления прекурсоров в структуру и межслоевое пространство монтмориллонитов [11, 12]. В ходе интеркаляции алюмосиликатов различными по природе прекурсорами наблюдалось резкое изменение их физико-химических свойств (сорбционная способность, адгезия, поверхностный заряд, реология, межчастичное и гетерокоагуляционное взаимодействие).

Для монтмориллонита, где два тетраэдрических кремнекислородных слоя сжимают октаэдрический алюмокислородный слой, закрепление анионов может происходить на поверхности положительно заряженных ребер, а интеркаляция катионов – по отрицательным граням минерала (рис. 1).

При разбавлении гидрозолей монтмориллонита самопроизвольно диспергируется до элементарных пакетов толщиной около 10 нм с удельной поверхностью до 400–600 м<sup>2</sup>/г. Отсюда, большая часть поверхности минерала становится фактически внешней поверхностью, легко доступной для адсорбирующихся из водных растворов компонентов различной природы.

Направленный подбор прекурсоров позволяет решать широкий круг практических задач, связанных с использованием высокодисперсных природных сорбентов, в частности, для селективного извлечения индия из технологических растворов цинкового производства.

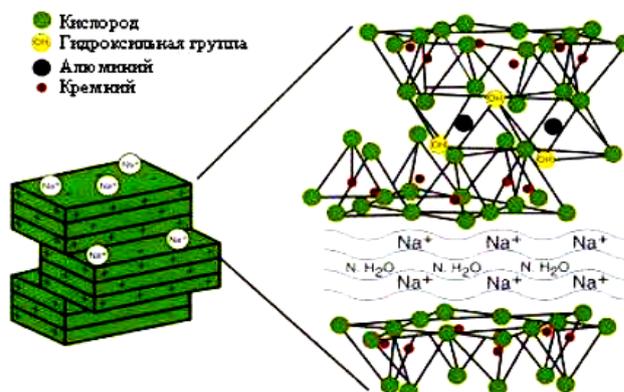
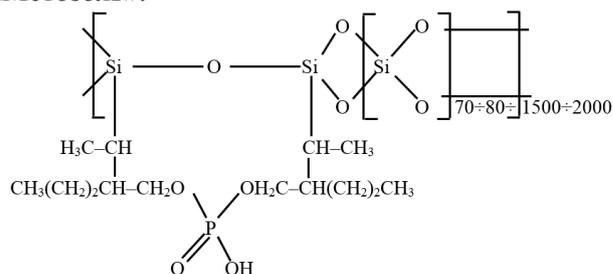


Рис. 1. Интеркаляционная модификация монтмориллонита  
Fig. 1. Ion intercalation of montmorillonite

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами проведенных исследований служили модельные водные растворы сульфата индия состава, г/дм<sup>3</sup>: 0,13 In<sup>3+</sup>; 0,082 Zn<sup>2+</sup>; 0,031 Fe<sup>3+</sup>; 1–100 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также технологические растворы после восстановления железа (III), содержащие, г/дм<sup>3</sup>: 0,095 In<sup>3+</sup>; 73,1 Zn<sup>2+</sup>; 10,1 Fe<sup>2+</sup>; 20,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Исследования проводили при температуре 20–22 °С.

В работе использованы природные монтмориллониты Черкасского и Зырянского месторождений. Первый этап модификации состоял в обработке растворов кальцинированной содой с целью замещения ионов кальция на ионы натрия. Натриевая форма монтмориллонита отличалась от кальциевой более высокими значениями удельной поверхности и  $\zeta$ -потенциала частиц и, как следствие, лучшими адсорбционными характеристиками [5]. На втором этапе модификации производили интеркаляцию монтмориллонитов в Na-форме с помощью прекурсоров, в частности, ди(2-этил-гексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в количестве 20% мас. В результате получили реагент «Метозоль»:



Эксперименты по сорбции ионов металлов на минеральном реагенте проводили по следующей методике. В испытуемый раствор объемом 100 см<sup>3</sup> при интенсивном перемешивании вносили 4 см<sup>3</sup> 5 %-ного «Метозоля». После установления адсорбционного равновесия в системе при медленном перемешивании в течение 30 мин твердую фазу отделяли центрифугированием, а в фугате определяли остаточное содержание ионов металлов Me<sup>z+</sup> атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре с пламенной атомизацией ААС-6650 (Shimadzu). Последующий анализ обработанных растворов показал отсутствие прекурсоров, что свидетельствует об их прочном закреплении в тонкопористой структуре монтмориллонита.

Изотермы сорбции для модифицированного алюмосиликата описывали по моделям Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (2):

$$C_p/Q_p = C_p/Q_s + 1/(K_{ads}Q_s), \quad (1)$$

$$Q_p = K_s C_p^n, \quad (2)$$

где  $C_p$  – равновесная концентрация иона в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $Q_p$  (СОЕ) – емкость ионита в состоянии равновесия, моль/дм<sup>3</sup>;  $Q_s$  – константа Ленгмюра (максимальная емкость), моль/дм<sup>3</sup>;  $K_{ads}$  – постоянная, характеризующая «сродство» к извлекаемому элементу;  $K_s$  и  $n$  – постоянные Фрейндлиха.

Константы  $K_{ads}$  и  $Q_s$  были определены методом графического решения уравнения Ленгмюра, а  $K_s$  и  $n$  – уравнения Фрейндлиха.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сорбции ионов металлов из модельного раствора в интервале кислотности 1-20 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлечение индия остается неизменным ~70%, а железа – снижается с 39 до 15% от исходного содержания. При дальнейшем увеличении кислотности до 100 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлечение индия уменьшается до 40%; железа – до 14%. В исследованном интервале концентрации серной кислоты извлечение цинка составляет 6,0-7,5% (рис. 2а). Значения СОЕ по исследованным металлам соответственно составили, ммоль/г: 0,39-0,23 индий; 0,11-0,04 железо(III); 0,05-0,04 цинк (рис. 2б).

Таким образом, по мере увеличения концентрации кислоты подавляется ионизация полярных групп реагента «Метозоль», и снижается обменная емкость минерального сорбента в гораздо большей степени, чем, например, для органической смолы Lewatit TP260 с фосфоновыми группами, у которой извлечение индия и железа(III) остается неизменно высоким (> 95%) вплоть до концентрации 500 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [14].

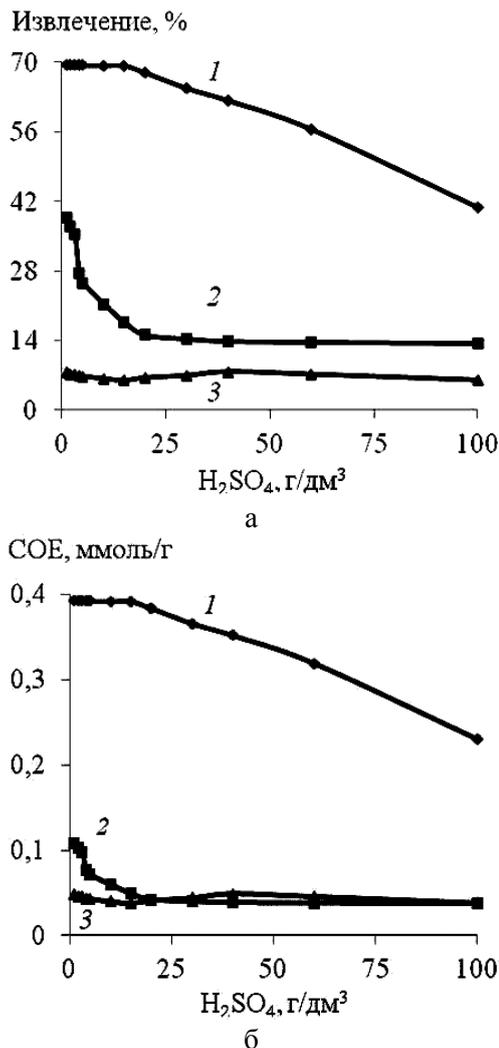


Рис. 2. Зависимости степени извлечения металлов (а) и СОЕ (б) сорбента «Метозоль» от кислотности раствора для In<sup>3+</sup> (1), Fe<sup>3+</sup> (2), Zn<sup>2+</sup> (3)

Fig. 2. The dependences of the degree of extraction of metals (а) and static exchange capacity (б) for the sorbent "Metasol" on the acidity of the solution for In<sup>3+</sup> (1), Fe<sup>3+</sup> (2), Zn<sup>2+</sup> (3)

На модельном растворе (близком по составу к технологическому раствору) после восстановления железа (III) состава, г/дм<sup>3</sup>: 10,1 Fe<sup>2+</sup>; 73,1 Zn<sup>2+</sup>; 0,095 In<sup>3+</sup>; 20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, показано, что СОЕ<sub>Ме</sub> (моль/дм<sup>3</sup>) модифицированного алюмосиликата «Метозоль» возрастает с увеличением равновесной концентрации металлов в растворе (рис. 3а), а отношение приращений обменной емкости сорбента к равновесной концентрации металла ( $\Delta\text{СОЕ}_{\text{Ме}} / \Delta C_p$ ) уменьшается от индия к цинку: 4,63 In > 0,18 Fe > 0,096 Zn, что свидетельствует о высокой селективности ионита к индию в присутствии железа и тяжелых цветных металлов (на примере цинка).

Изотермы сорбции для модифицированного алюмосиликата удовлетворительно описываются моделями Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 3 б, в).

Графический способ решения уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха позволил определить некоторые характеристики процесса сорбции элементов (таблица).

При сорбции, когда соотношение объемов фаз равняется  $V_{ж}/V_T = 5,0$  получены следующие степени извлечения металлов из технологического раствора на «Метозоле» ( $\alpha$ , %):  $\sim 87,5$   $In^{3+}$ ;  $\sim 1,5$   $Fe^{2+}$ ;  $\sim 0,8$   $Zn^{2+}$  (рис. 3 з).

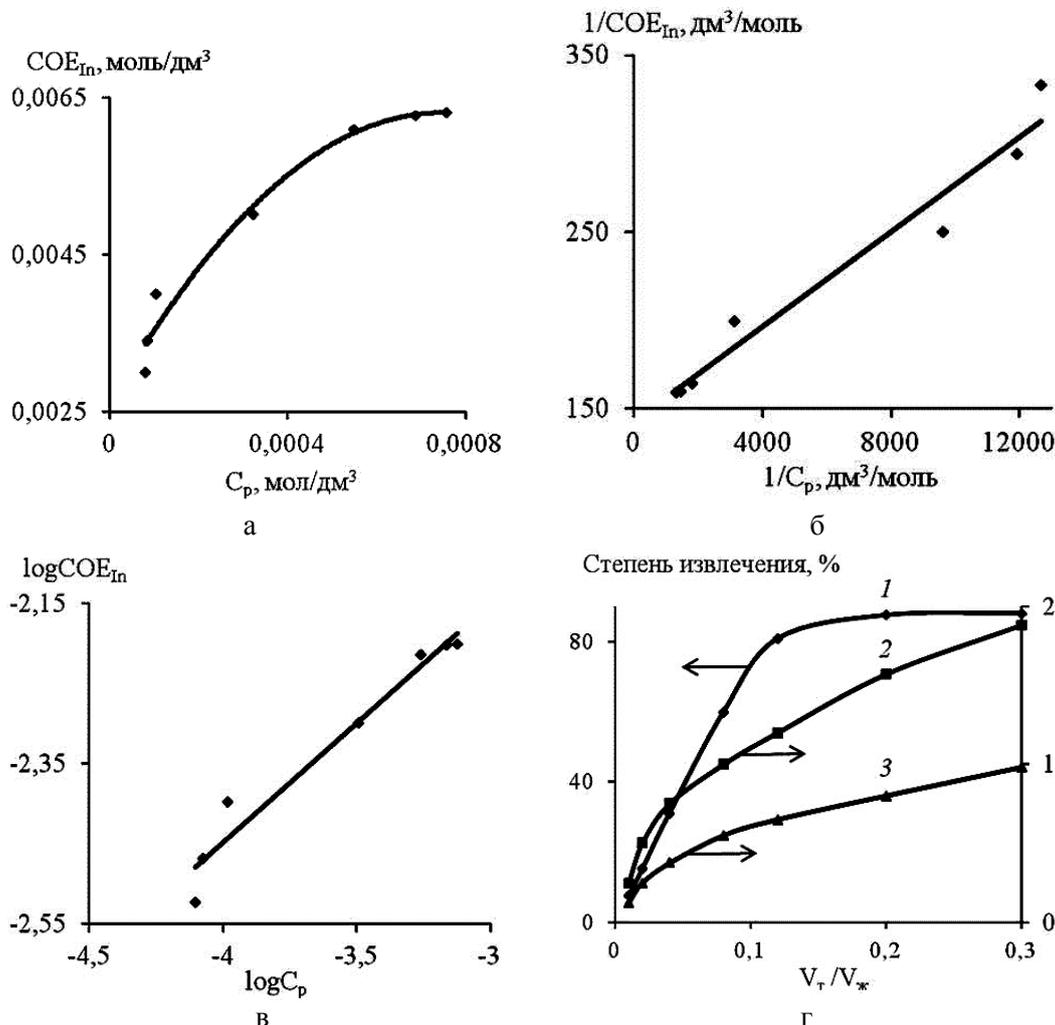


Рис. 3. Изотерма сорбции индия на реагенте «Метозоль» (а), графическое решение по уравнениям Ленгмюра (б) и Фрейндлиха (в), зависимость степени извлечения металлов от соотношения объемов минерального сорбента и технологического раствора (г) для  $In^{3+}$  (1),  $Fe^{3+}$  (2),  $Zn^{2+}$  (3)

Fig. 3. Sorption isotherm of indium on the reagent "Metosol" (a) graphic solution for equations of Langmuir, (б) Freundlich and (в), the dependence of the degree of recovery of metals on the ratio of the volume of mineral sorbent and technological solution (г) for  $In^{3+}$  (1),  $Fe^{3+}$  (2),  $Zn^{2+}$  (3)

Таблица

Параметры процесса сорбции ионов металлов реагентом «Метозоль»

Table. Parameters of the process of sorption of metal ions with reagent "Metosol"

Me	Модель					
	Ленгмюра			Фрейндлиха		
	$Q_s$ , моль/дм <sup>3</sup>	$K_{ads}$	$R^2$	$K_s$	n	$R^2$
$In^{3+}$	0,095	422,6	0,96	0,061	0,30	0,96
$Fe^{2+}$		1,09	0,99	1,035	2,36	0,99
$Zn^{2+}$		0,78	0,99	0,043	3,0	0,99

Высокие значения коэффициентов корреляции ( $R^2 = 0,96-0,99$ ) подтверждают удовлетворительное соответствие полученных экспериментальных данных моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Для реагента «Метозоль» наибольшее значение ленгмюровской постоянной  $K_{ads} = 422,65$  получено для ионов индия, что свидетельствует о преимущественном средстве минерального сорбента к данному элементу, поскольку соответствующие показатели для ионов  $Fe^{2+}$  (1,09) и  $Zn^{2+}$  (0,78) близки к единице (таблица).

Известно [15], что на скорость диффузии ионов металлов в фазе сорбента оказывают влияние радиус гидратированного иона, его заряд и подвижность: сродство ионов к сорбенту снижается при уменьшении кристаллографического размера, увеличении заряда и, как следствие, радиуса гидратированного иона, что приводит к снижению скорости внутренней диффузии в ряду [16]:  $\text{Fe}^{3+} > \text{In}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ . Для высокодисперсного реагента «Метозоль» преобладает внешнедиффузионный характер сорбции по ионообменному механизму, при котором ионы индия имеют дополнительное преимущество по сравнению с ионами железа(II) и тяжелых цветных металлов вследствие специфического (химического) взаимодействия с фосфорными группами интеркалированной Д2ЭГФК [17].

Для модифицированного алюмосиликатного сорбента установлен следующий ряд сродства к извлекаемым компонентам из раствора с предварительно восстановленным железом(III):  $\text{In}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ , что обуславливает целесообразность его использования для селективной сорбции индия из сложных по составу технологических растворов цинкового производства.

#### ВЫВОДЫ

При сорбции ионов металлов из поликомпонентного модельного раствора в интервале кислотности 1-20 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на минеральном реагенте «Метозоль» извлечение индия остается

неизменным ~70%, а железа(III) – снижается с 39 до 15% от исходного содержания. При увеличении кислотности до 100 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлечение индия уменьшается до 40%, а железа(III) – до 14%. При концентрации 1-100 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлечение цинка не превышает ~7%.

Получены изотермы адсорбции ионов индия, железа и цинка на монтмориллоните, модифицированном посредством интеркаляции ди(2-этил-гексил)фосфорной кислоты. Показано, что процессы адсорбции достоверно описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха. Форма изотерм определяется как свойствами поверхности сорбента, так и формами нахождения ионов металлов в водных растворах.

Наибольшее значение ленгмюровской постоянной  $K_{\text{ads}} = 422,65$  получено для ионов индия, что свидетельствует о преимущественном сродстве минерального сорбента к данному элементу, поскольку соответствующие показатели для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  (1,09) и  $\text{Zn}^{2+}$  (0,78) близки к единице.

Для модифицированного алюмосиликатного сорбента установлен следующий ряд сродства к извлекаемым компонентам из раствора с предварительно восстановленным железом(III):  $\text{In}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ , что обуславливает целесообразность его использования для селективной сорбции индия из сложных по составу технологических растворов цинкового производства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ковкова Н.Ю., Котов В.Л., Кривцов А.К. Электроосаждение мягких припоев из кислых электролитов на основе пентагидрата хлорида олова (IV). Сообщение 1. Сплав олово-индий. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 12. С.35–38.
2. Кочубей Д.И., Смирнова Н.С., Тренихин М.В., Цырульников П.Г., Шляпин Д.А. Модифицированные галлием и индием Рb/сибунит катализаторы жидкофазного гидрирования ацетилена. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 7. С. 31–35.
3. Еремеева Г.О., Суевой Э.П. Термостимулированные превращения в наноразмерных пленках индия. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 63–67.
4. Забудьков С.Л., Финаенова Э.В., Яковлев А.В., Яковлева Е.В. Сорбенты из терморасширенного графита для очистки воды от катионов металлов и нефтепродуктов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 7. С. 19–23.
5. Ганебных Е.В., Свиридов А.В., Мальцев Г.И. Извлечение никеля из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 45–50.

#### REFERENCES

1. Kovkova N.Yu., Kotov V.L., Krivtsov A.K. Electrodeposition of soft solder alloys from acidic electrolytes based on pentahydrate of chloride tin (IV). Message 1. An alloy of tin–indium. *Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2015. V. 58. N 12. P. 35–38 (in Russian).
2. Kochubey D.I., Smirnova N.S., Trenikhin M.V., Tsyruльников P.G., Shlyapin D.A. Modified with gallium and indium Pb/sibunit catalysts of liquid-phase hydrogenation of acetylene. *Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2015. V. 58. N 7. P. 31–35 (in Russian).
3. Eremeeva G.O., Surovoiy E.P. Thermostimulated transformations in nano-size films of indium. *Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2012. V. 55. N 12. P. 63–67 (in Russian).
4. Zabud'kov S.L., Finaenova E.V., Yakovlev A.V., Yakovleva E.V. Sorbents from thermo-expanded graphite for water purification from metal ions and oil products. *Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2015. V. 58. N 7. P. 19–23 (in Russian).
5. Ganebnykh E.V., Sviridov A.V., Mal'tsev G.I. Extraction of nickel from solutions with highly dispersed modified aluminosilicates. *Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2015. V. 58. N 1. P. 45–50 (in Russian).

6. **Козлов В.А., Кочетков А.Е., Натареев С.В., Никифорова Т.Е.** Ионообменная сорбция катионов тяжелых металлов катионитом Lewatit S-100. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 30–33.
7. **Васильева С.Ю., До Тхи Лонг, Котова Д.Л., Крысанова Т.А.** Взаимовлияние фенилаланина и гистидина на равновесные характеристики сорбции аминокислот на клиноптилолите. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 1. С. 26–29.
8. **Гречин О.В., Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Разговорова М.П.** Регулирование кислотно-основных свойств алюмосиликатных материалов с целью влияния на степень очистки оливкового масла. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 10. С. 58–63.
9. **Кунин А.В., Лапшин Д.Н.** Гидрофобизация аморфного диоксида кремния различных марок в процессе механохимического модифицирования. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 9. С. 38–42.
10. **Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Разговорова М.П., Смирнова Е.А.** Сравнительный анализ действия природных алюмосиликатов в отношении сопутствующих ингредиентов льняного масла. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 8. С. 63–66.
11. **Свиридов В.В., Свиридов А.В.** Патент 2118296 РФ. Способ очистки природных и сточных вод, содержащих ионы железа тяжелых и цветных металлов. Заявл. 14.04.95; опубл. 27.08.98. Бюл. № 26. 4 с.
12. **Ермаков Д.В., Свиридов А.В., Ибатулина Ю.Р.** Извлечение катионов меди (II) с помощью коллоидных сорбентов. *Иzv. Челябинского научного центра.* 2004. № 1 (22). С. 164–168.
13. **Лен Ж.-М.** Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука. 1998. 334 с.
14. **Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Мальцев Г.И., Тутубалина И.Л.** Сорбция индия, железа и цинка из многокомпонентных систем на аминоросфорных смолах. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2015. Т. 23. № 3. С. 273–278.
15. **Цундель Г.** Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир. 1972. 404 с.
16. **Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Краюхин С.А., Мальцев Г.И.** Исследование кинетики сорбции ионов индия, железа и цинка на аминоросфорных смолах. *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2015. Т. 15. Вып. 5. С. 280–289.
17. **Радионон Б., Мальцев Г.** Индий в водных растворах. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2014. 352 с.
6. **Kozlov V.A., Kochetkov A.E., Natareev S.V., Nikiforova T.E.** Ion-exchange sorption of cations of heavy metals by cation exchange resin Lewatit S-100. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2010. V. 53. N 8. P. 30–33 (in Russian).
7. **Vasil'eva S.Yu., Do Thi Long, Kotova D.L., Krysanova T.A.** The inter-influence of phenylalanine and histidine on the equilibrium characteristics of adsorption of amino acids on clinoptilolite. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2016. V. 59. N 1. P. 26–29 (in Russian).
8. **Grechin O.V., Nagornov R.S., Razgovorov P.B., Razgovorova M.P.** Regulation of acid-base properties of aluminosilicate materials with the purpose of influencing the degree of purification of olive oil. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2015. V. 58. N 10. P. 58–63 (in Russian).
9. **Kunin A.V., Lapshin D.N.** Hydrophobicity of amorphous silica of various grades in the process of mechanochemical modification. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2015. V. 58. N 9. P. 38–42 (in Russian).
10. **Nagornov R.S., Razgovorov P.B., Razgovorova M.P., Smirnova E.A.** Comparative analysis of the action of natural aluminosilicates in respect to the related ingredients of linseed oil. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol.* 2015. V. 58. N 8. P. 63–66 (in Russian).
11. **Sviridov V.V., Sviridov A.V.** Method of purification of natural and waste waters containing iron ions, heavy and non-ferrous metals. Patent RF N 2118296. 1995 (in Russian).
12. **Ermakov D.V., Sviridov A.V., Ibatulina Yu.R.** Extraction of copper cations (II) using colloidal sorbents. *Izv. Chelyabinskogo nauchnogo tsentra.* 2004. N1 (22). P. 164–168 (in Russian).
13. **Len Zh.-M.** Supramolecular chemistry: Concepts and perspectives. Novosibirsk: Nauka. 1998. 334 p. (in Russian).
14. **Timofeev K.L., Usol'tsev A.V., Mal'tsev G.I., Tutubalina I.L.** Sorption of indium, iron and zinc from multicomponent systems on aminophosphonic resins. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya.* 2015. V. 23. N 3. P. 273–278 (in Russian).
15. **Tsundel' G.** Hydration and intermolecular interaction. M.: Mir. 1972. 404 p. (in Russian).
16. **Timofeev K.L., Usol'tsev A.V., Krayukhin S.A., Mal'tsev G.I.** The study of the kinetics of sorption of ions of indium, iron and zinc on aminophosphonic resins. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2015. V. 15. N 5. P. 280–289 (in Russian).
17. **Radionov B., Mal'tsev G.** Indium in aqueous solutions. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2014. 352 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 05.05.2016  
Принята к опубликованию 21.06.2016

Received 05.05.2016  
Accepted 21.06.2016

**Для цитирования:**

Прохорова А.А., Одинцова О.И., Авакова Е.О., Кузьменко В.А. Применение метода layer-by-layer для иммобилизации акарицидных веществ на целлюлозных текстильных материалах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 42–46.

**For citation:**

Prokhorova A.A., Odintsova O.I., Avakova E.O., Kuzmenko V.A. Application of layer-by-layer method for immobilization of acaricide agents on cellulosic textile materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 42–46.

УДК 677.027:677.047.6

**А.А. Прохорова, О.И. Одинцова, Е.О. Авакова, В.А. Кузьменко**

Анна Андреевна Прохорова, Ольга Ивановна Одинцова (✉), Екатерина Олеговна Авакова, Виктория Александровна Кузьменко

Кафедра химической технологии волокнистых материалов, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: prohorova.a94@yandex.ru, odolga@yandex.ru (✉), avakova\_katya@mail.ru, amaterasu11@mail.ru

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА LAYER-BY-LAYER ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКАРИЦИДНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

*Оценена эффективность иммобилизации акарицидных веществ на целлюлозных текстильных материалах посредством формирования самоорганизованных слоев полиэлектrolитов. Методом газовой хроматографии исследовано влияние последовательности нанесения полиэлектrolитов на кинетику выделения репеллента из текстильного материала. Разработана технологическая схема проведения процесса акарицидной отделки целлюлозных текстильных материалов. Проведены полевые испытания защитного эффекта костюмов со вставками из ткани, обработанной по предложенной технологии.*

**Ключевые слова:** акарицид, синтетический полиэлектrolит, акарицидная отделка, целлюлозные текстильные материалы

**A.A. Prokhorova, O.I. Odintsova, E.O. Avakova, V.A. Kuzmenko**

Anna A. Prokhorova, Olga I. Odintsova (✉), Ekaterina O. Avakova, Victoria A. Kuzmenko

Department of Chemical Technology of Fibrous Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: prohorova.a94@yandex.ru, odolga@yandex.ru (✉), avakova\_katya@mail.ru, amaterasu11@mail.ru

**APPLICATION OF LAYER-BY-LAYER METHOD FOR IMMOBILIZATION OF ACARICIDE AGENTS ON CELLULOSIC TEXTILE MATERIALS**

*The professional clothing with a repellent finish becomes necessary in the modern world. It is used for foresters, geologists, rescue workers, firefighters, military, personnel of mineral exploration, drilling and gas fields, etc. Clothing with a repellent finish as prophylactic in periods of tick-borne encephalitis epidemics becomes especially relevant. The purpose of the study was to*

*develop a technology of textile materials permanent repellent finishing by means of oppositely charged poly electrolytes. The cotton and cotton- polyester textile materials with surface density from 123 to 350 g/m<sup>2</sup>, previously prepared for the repellent finishing, were served as a research object. The polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) and Akremony were used as polyelectrolytes. The influence of the polyelectrolytes application sequence on the kinetics of repellent release from textile materials was investigated by means of gas chromatography. Analysis of textile materials repellent finishing technical results showed that the percentage of alfa-sipermetrin on fabric, processed according to the proposed technology, remained unchanged after five washings. Thus, the resulting acaricidal effect is stable to wet treatments. The test of the costumes protective effect with inserts of processed fabric in respect ticks in the natural focus of tick-borne viral encephalitis in the Irkutsk region was carried out. On the basis of completed researches the possible technological schemes of textile materials acaricidal finishing was developed. The obtained results allow recommending the developed technology for imparting of acaricidal properties to textile materials.*

**Key words:** acaricide, synthetic polyelectrolyte, acaricidal finishing, cellulosic textile materials

В современном мире необходимостью становится профессиональная одежда с репеллентной отделкой для лесников, спасателей, пожарных, военнослужащих, сотрудников геологоразведочных экспедиций, буровых, газовых месторождений.

Но особенную актуальность приобретает одежда с репеллентной отделкой в качестве профилактического средства в периоды эпидемий клещевого энцефалита [1].

Большой популярностью для создания функционального и косметического текстиля пользуется способ «Layer-by-Layer» синтеза. Данный подход основан на последовательной адсорбции макромолекул противоположно заряженных полиэлектролитов из водных растворов на плоскую поверхность. В результате на поверхности формируется слой синтезируемого вещества толщиной в единицы или доли нанометра [2-8].

Сборка может проводиться на любой заряженной поверхности. Несомненным достоинством метода является простота технологии: процесс можно проводить на воздухе или при комнатной температуре. Синтезированные слои полиэлектролитов защищают активные ингредиенты, нанесенные на текстильный материал, от окисления, повышенной температуры, кислотности, щелочности, влаги и испарения, а также от взаимодействия с другими соединениями [9-13].

Цель настоящего исследования состояла в разработке технологии перманентной репеллентной отделки текстильных материалов с использованием разноименно заряженных полиэлектролитов.

Объектом исследования служили предварительно подготовленные к репеллентной отделке хлопчатобумажные и хлопкополиэфирные тек-

стильные материалы поверхностной плотностью от 123 до 350 г/м<sup>2</sup>.

В качестве полиэлектролитов были использованы: полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) производства ОАО «Башкирская содовая компания», город Стерлитамак – синтетический органический высокомолекулярный катионный водорастворимый полимер линейно-циклической структуры и Акремоны (ЗАО «Оргполимерсинтез», город Санкт-Петербург) – анионные полиэлектролиты на основе поликарбонных кислот, их солей и эфиров (табл. 1).

Репелленты применяют главным образом для защиты людей и животных от нападения кровососущих насекомых, профилактики трансмиссивных болезней (энцефалитов, лейшманиозов и др.), а также для защиты от членистоногих, портящих одежду, мебель и пр. Наибольшее значение имеют репелленты, применяемые против комаров, слепней, мошек, клещей, мух, клопов, блох, вшей [14].

В качестве репеллента был выбран альфа-циперметрин – отечественный пиретроид, обладающий высокой акарицидной активностью. По своим показателям он в 28 раз активнее воздействует на центральную и периферийную нервную системы насекомых по сравнению с импортными препаратами на основе перметрина, а также молниеносно вызывает у клещей состояние нокдауна. При обработке текстильного материала препаратами перметрина достигается эффект пролонгированного действия, однако насекомое, прежде чем погибнуть, успевает укусить человека. При посадке на текстильный материал, обработанный альфа-циперметрином, насекомое погибает, не успевая нанести человеку вред.

Таблица 1

Исследуемые вещества  
Table 1. The investigated compounds

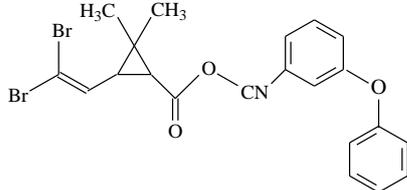
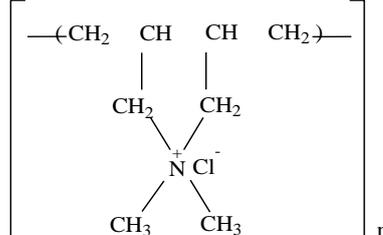
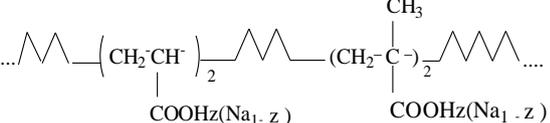
№ п/п	Название соединения	Структурная химическая формула
1	Альфациперметрин	
2	ВПК-402 – полидиметилдиаллиламмоний хлорид	
3	Акремон – воднополимерный материал на основе поликарбоновых кислот, их солей и эфиров	

Таблица 2

Характеристика хроматограмм обработанных образцов  
Table 2. Characteristic of chromatograms of the processed samples

№ образца	Состав раствора	Высота пика, мв		Площадь пика, мв·мин	
		1	2	1	2
1	Спиртовой раствор репеллента	43,489	3,145	1,6943	0,1283
2	1 слой: репеллент, 2 слой: ВПК-402; 3 слой: Акремон АКМ-10	2,791	0,142	0,0980	0,0097
3	1 слой: репеллент, 2 слой: ВПК-402; 3 слой: Акремон АКМ-10; 4 слой: ВПК-402; 5 слой: Акремон АКМ-10	0,247	-	0,0146	-

Текстильные материалы пропитывали эмульсией, содержащей альфациперметрин, а затем послойно наносили полиэлектролиты. Количественное определение доли инсектицидных веществ, выделившихся из обработанного текстильного материала, осуществляли методом газовой хроматографии. В качестве экстрагирующего вещества был выбран этиловый спирт. Хроматограммы снимали на газовом хроматографе «Кристаллюкс 4000 М».

Данные, характеризующие влияние последовательности обработки синтетическими полиэлектролитами на интенсивность выделения альфациперметрина из целлюлозного материала, приведены в табл. 2. В первом случае текстильный материал, пропитанный репеллентом и высушенный, помещали в раствор катионного полиэлектролита и затем обрабатывали в растворе анионного полиэлектролита, после чего сушили. На второй образец

наносили последовательно 2 слоя противоположно заряженных полиэлектролитов, и подвергали сушке. Для всех хроматограмм экстрактов с текстильных материалов, модифицированных синтетическими полиэлектролитами, характерно резкое снижение высоты первого и второго пиков на хроматограмме и минимизация их площади. Для текстильного материала, обработанного с нанесением одинарного слоя, площадь составила 0,0980 мв·мин, тогда, как при нанесении двойного слоя этот показатель снизился до 0,0146 мв·мин. Аналогично происходит изменение высоты пика: в первом случае, при нанесении одинарного слоя высота составляет 2,791 мв, при нанесении двойного слоя – 0,247 мв соответственно. Это свидетельствует об иммобилизации репеллента на текстильном материале и очень низкой степени экстракции его этиловым спиртом при нанесении двойного слоя разнотипно заряженных полиэлектролитов.

Оценено влияние последовательности обработки текстильных материалов на скорость выделения репеллента из тканей (рисунок). Сравнительный анализ показывает, что увеличение количества слоев полиэлектролитов резко снижает количество репеллента, выделяющегося с течением времени. Количество выделившегося в течение 80 дней репеллента по отношению к нанесенному, выраженное в % ( $\Delta h$ ), соответствует 18–22% для образцов с двойным полиэлектролитным слоем и 5–7% для образцов, четырежды обработанных в растворах полиэлектролитов. Расчет проводили по первому (рисунок, кр. 1,3) и второму пику (рисунок, кр. 2,4) газовых хроматограмм экстрактов репеллента.

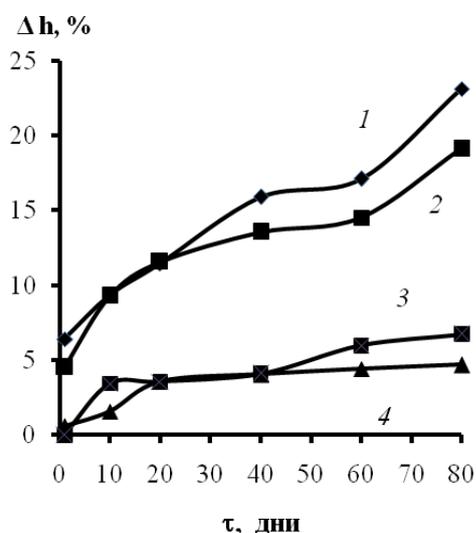


Рис. Влияние последовательности нанесения полиэлектролитов на экстракцию альфациперметрина из текстильного материала. 1, 2 – Образец, с двойным полиэлектролитным слоем, 3, 4 – образец с нанесением 4-х полиэлектролитных слоев  
 Fig. The influence of sequence of polyelectrolytes applying on the extraction of alfatsipermetrin from textile material. 1, 2 – The sample with double polyelectrolyte layer, 3, 4 – the sample with the application of 4 polyelectrolyte layers

На основании проведенных исследований разработаны возможные технологические схемы акарицидной отделки текстильных материалов, включающие:

1 схема – пропитка ПДАДМАХ 10 г/л при температуре 70–80 °С, распыление эмульсии репеллента, сушка, пропитка анионным полиэлектролитом, сушка;

2 схема – пропитка репеллентом, пропитка анионным полиэлектролитом, пропитка катионным полиэлектролитом, пропитка эмульсией репеллента, сушка;

3 схема – пропитка репеллентом, пропитка ПДАДМАХ, сушка.

4 схема – пропитка эмульсией репеллента, пропитка ПДАДМАХ и интенсификатором, сушка, пропитка анионным полиэлектролитом, распыление репеллента.

Последняя схема рекомендована для пропиток небольших партий текстильных материалов и в настоящее время применяется на предприятии ООО «Ваше Хозяйство» г. Нижний Новгород.

Проведены испытания защитного эффекта костюмов со вставками из обработанной ткани, в отношении иксодовых клещей в природном очаге клещевого вирусного энцефалита в Иркутской области. Коэффициент защитного действия составил около 84%, высота подъема клеща по ткани составила, в среднем, от 13 до 19 см, что значительно ниже значения, предусмотренного нормативно-технической документацией (табл. 3). Среднее время наступления гибели варьируется от 2,1 до 2,3 мин, что характеризует высокую степень защиты костюмов со вставками, обработанными по разработанной технологии.

Таблица 3

Коэффициент защитного действия от клещей  
 Table 3. The coefficient of protective action against mites

Образец костюма	Количество клещей	Максимальная высота подъема по ткани, см	Время наступления нокдауна, мин
№ 1	30 самок	19,25±0,21	2,25±0,04
№ 2	30 самок	13,27±0,19	2,20±0,03
ГОСТ	-	50	-

Оценка технических результатов репеллентной отделки текстильных материалов показала, что процентное содержание альфациперметрина на ткани, обработанной по предлагаемой технологии, осталось неизменным после 5 стирок (табл. 4, образец 3), то есть полученный акарицидный эффект устойчив к мокрым обработкам.

Таблица 4

Технические результаты репеллентной отделки текстильных материалов  
 Table 4. The technical results of repellency textile materials finishing

№ образца	Количество АЦП в образцах г/м <sup>2</sup>	Количество АЦП (%) после первой стирки	Количество АЦП (%) после пяти стирок	Снижение разрывной нагрузки, (%)	
				основа	уток
1	1,05	90	85	4	6
2	0,75	67	35	5	7
3	1,88	100	100	4	5
4	0,70	67,8	23,0	5	6

Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанную технологию для придания текстильным материалам акарицидных свойств.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Разуваев А.В.** Рынок легкой промышленности 2009. № 64. P. 22-25.
2. **Голосова А.** *Наноиндустрия*. 2007. № 4. С. 34–36.
3. **Gil P.R., Mercato L.L., Parak A.** *Nano Today*. 2008. V. 3. N 3-4. P. 12-21. DOI:10.1016/S1748-0132(08)70040-9.
4. **Кузьменко В.А., Русанова А.И., Одинцова О.И.** *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 6. С. 100-102.
5. **Decher G., Lehr B., Lowack K., Lvov Yu., Schmitt J.** *Biosensors & Bioelectronics*. 1994. V. 9 N 9-10. P. 677-683. DOI: 10.1016/0956-5663(94)80065-0.
6. **Decher G., Hong J.D.** *Ber. Bunsenges.* 1991. V. 95. N 11. P. 1430-1434. DOI: 10.1002/bbpc.19910951122.
7. **Decher G., Eckle M., Schmitt J., Struth B.** *Curr. Opinion Coll. & Interf. Sci.* 1998. V. 3. N 1. P. 32-39. DOI: 10.1016/S1359-0294(98)80039-3.
8. **Kotov N.A., Dekany I.** *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. N 35. P. 13053-13302. DOI: 10.1021/j100035a005.
9. **Klitzing R., Wong J.E., Jaeger W.** *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 9. N 1-2. P. 158. DOI: 10.1016/j.cocis.2004.05.022.
10. **Schönhoff M.** *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 8. N 1. P. 86-95. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00003-7.
11. **Schönhoff M., Mobius M., Miller R.** *Elsevier*. 2001. V. 11. N 3. P. 285-335. DOI: 10.1016/S1383-7303(01)80031-4.
12. **Bertrand P., Jonas A., Laschewsky R.** *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21. N 7. P. 319-348. DOI:10.1002/(SICI)15213927(20000401)21:7<319::AIDMA-RC319>3.0.CO;2-7.
13. **Mayya S., Schoeler B., Caruso F.** *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13. N 3. P. 183-188. DOI: 10.1002/adfm.200390028.
14. **Гладких С.Г.** Средства, отпугивающие кровососущих насекомых и клещей. Л.: Медицина. 1964. 115 с.

## REFERENCES

1. **Razuvaev A.V.** *Rynok legkoj promyshlennosti*. 2009. N 64. P. 22-25 (in Russian).
2. **Golosoza A.** *Nanoindustry*. 2007. N 4. P. 34-36 (in Russian).
3. **Gil P.R., Mercato L.L., Parak A.** *Nano Today*. 2008. V. 3. N 3-4. P. 12-21. DOI:10.1016/S1748-0132(08)70040-9.
4. **Kuzmenko V.A., Rusanova A.I., Odintsova O.I.** *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 6. P. 100-102 (in Russian).
5. **Decher G., Lehr B., Lowack K., Lvov Yu., Schmitt J.** *Biosensors & Bioelectronics*. 1994. V. 9. N 9-10. P. 677-683. DOI: 10.1016/0956-5663(94)80065-0.
6. **Decher G., Hong J.D.** *Ber. Bunsenges.* 1991. V. 95. N 11. P. 1430-1434. DOI: 10.1002/bbpc.19910951122.
7. **Decher G., Eckle M., Schmitt J., Struth B.** *Curr. Opinion Coll. & Interf. Sci.* 1998. V. 3. N 1. P. 32-39. DOI: 10.1016/S1359-0294(98)80039-3.
8. **Kotov N.A., Dekany I.** *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. N 35. P. 13053-13302. DOI: 10.1021/j100035a005.
9. **Klitzing R., Wong J.E., Jaeger W.** *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 9. N 1-2. P. 158. DOI: 10.1016/j.cocis.2004.05.022.
10. **Schönhoff M.** *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 8. N 1. P. 86-95. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00003-7.
11. **Schönhoff M., Mobius M., Miller R.** *Elsevier*. 2001. V. 11. N 3. P. 285-335. DOI: 10.1016/S1383-7303(01)80031-4.
12. **Bertrand P., Jonas A., Laschewsky R.** *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21. N 7. P. 319-348. DOI:10.1002/(SICI)15213927(20000401)21:7.
13. **Mayya S., Schoeler B., Caruso F.** *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13. N 3. P. 183-188. DOI: 10.1002/adfm.200390028.
14. **Gladkikh S.G.** Agents scaring bloodsucking insects and mites. L.: Meditsina. 1964. 115 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 22.04.2016  
Принята к опубликованию 30.06.2016

Received 22.04.2016  
Accepted 30.06.2016

**Для цитирования:**

Баранников М.В., Базаров Ю.М., Койфман О.И. Исследование термических процессов, протекающих при нагревании растворов капролактама и его циклических олигомеров в аморфных областях полиамида-6. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 47–50.

**For citation:**

Barannikov M.V., Bazarov Yu.M., Koifman O.I. Investigation of thermal processes occurring at heating of caprolactam solutions and its cyclic oligomers in amorphous areas of polyamide-6. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 47–50.

УДК 544.35:678

**М.В. Баранников, Ю.М. Базаров, О.И. Койфман**

Михаил Владимирович Баранников (✉), Юрий Михайлович Базаров, Оскар Иосифович Койфман  
Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, д. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: newmichael2014@gmail.com (✉), poliamid@isuct.ru (✉), president@isuct.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ НАГРЕВАНИИ РАСТВОРОВ КАПРОЛАКТАМА И ЕГО ЦИКЛИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ В АМОРФНЫХ ОБЛАСТЯХ ПОЛИАМИДА-6**

*Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы образцы капролактама и гранулята полиамида-6 различного состава, подготовленные методами сушки, сублимации и экстракции. На основе данных термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлен температурный интервал для проведения процесса совмещенной сушки – демономеризации гранулята полиамида-6.*

**Ключевые слова:** полиамид-6, капролактан, олигомеры

**M.V. Barannikov, Yu.M. Bazarov, O.I. Koifman**

Mikhail V. Barannikov (✉), Yuriy M. Bazarov, Oscar I. Koifman  
Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: newmichael2014@gmail.com (✉), poliamid@isuct.ru (✉), president@isuct.ru

**INVESTIGATION OF THERMAL PROCESSES OCCURRING AT HEATING OF CAPROLACTAM SOLUTIONS AND ITS CYCLIC OLIGOMERS IN AMORPHOUS AREAS OF POLYAMIDE-6**

*Samples of caprolactam and polyamide-6 granules of different composition prepared by drying methods, sublimation and extraction were investigated by thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The temperature range for the process of de-monomerization-drying of polyamide-6 granules was determined on the basis of the thermogravimetry and differential scanning calorimetry data of submitted samples.*

**Key words:** polyamide-6, caprolactam, oligomers

## ВВЕДЕНИЕ

Полиамид-6 (ПА-6), получаемый гидролитической полимеризацией капролактама (КЛ) при 250-280 °С, содержит, как известно [1], до 10-12 % мас. циклических соединений, которые принято экстрагировать из него горячей водой.

Известны попытки заменить экстракцию процессом испарения КЛ в токе инертного газа [2], водяного пара [3] и в вакууме [4] как из твердого полимера в виде гранул, так и из его расплава. Причем последний вариант был реализован в промышленном масштабе, но добиться остаточного содержания низкомолекулярных соединений (НМС) в сформованных нитях, аналогичного их содержанию в нитях, получаемых из экстрагированного ПА-6, не удалось.

Однако ситуация может измениться в принципе, если иметь в виду предложенный в работе [5] процесс синтеза ПА-6, включающий стадию его твердофазного дополиамидирования, позволяющего снизить содержание КЛ до ~2,5-3,5 % мас., а олигомеров (ОЛ) – до 0,8-1,2 % мас. за счет их превращения в звенья линейных цепей.

КЛ, которые накапливаются в расплаве экстрагированного полимера за время формования нитей испаряются из гранул полимера в токе инертного газа или вакууме при температуре порядка 140-160 °С и продолжающемся процессе твердофазной дополимеризации циклических олигомеров, что позволяет снизить их суммарное содержание до уровня 0,8-1,2 % мас.

В подобном варианте технологии демономеризации ПА-6 важным оказывается исключение возможности испарения олигомеров, которые, кристаллизуясь на поверхностях труб, сильно осложняют процесс удаления капролактама.

Для того чтобы очертить безопасную в этом смысле температурную область реализации процесса демономеризации гранулята ПА-6, в данной работе методами ДСК и ТГ исследованы процессы, протекающие при нагревании ПА-6, полученного на ОАО «КуйбышевАзот» и содержащего 6,63±0,21 % КЛ и 2,74±0,03 % циклических олигомеров.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование фазовых переходов выполнено на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F 1 фирмы Netzsch. Образец помещался в запрессованный алюминиевый тигель с проколотой крышкой. Навески образца составляли до 10 мг. Измерения проводились в токе аргона,

скорость потока газа составляла 15 мл/мин. Нагрев образцов выполнялся со скоростью 10 °С/мин. Образцом сравнения был пустой алюминиевый тигель. Измерения проводились относительно базовой линии, полученной для двух пустых тиглей при аналогичной программе нагрева. Калибровка калориметра была выполнена измерением температур и тепловых эффектов фазовых переходов для 11 стандартных веществ в интервале от -86 до 476 °С. Погрешность измерения температуры образцов была равна 0,1 °С, чувствительность к тепловому потоку составляла до 4 мкВ/мВт.

Термогравиметрические исследования выполнены на микротермовесах TG 209 F 1 фирмы Netzsch в токе аргона, скорость потока газа составляла 30 мл/мин. Погрешность в определении убыли массы составила  $1 \cdot 10^{-4}$  мг. Нагрев образцов выполнялся со скоростью 10 °С/мин.

Гранулят полимера, не содержащий КЛ и ОЛ (образец 1), получали обработкой его кипящей водой с последующей сушкой до постоянной массы; не содержащий КЛ (образец 2) – испарением последнего в вакууме при 150 °С; содержащий КЛ и ОЛ и высушенный до постоянной массы (образец 3) – сушкой под вакуумом при 60 °С [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [7], в аморфных областях ПА-6 капролактама и олигомеры могут находиться как в виде отдельной фазы, так и в виде раствора. Исходя из этого, правомерно предположить, что при нагревании ПА-6 для них будут протекать два процесса: плавление отдельной фазы и испарение КЛ и ОЛ из полимера. Однако последовательность протекания этих процессов как для КЛ, так и для ОЛ не известна.

Как показывают ДСК-исследования чистого капролактама (рис. 1), он плавится при 69,9 °С, что согласуется с литературными данными [8]. Однако на ТГ-термограмме образца 3 (рис. 2) при данном значении температуры мы не наблюдаем убыли массы полимера, а это означает, что КЛ, находящийся в аморфных частях ПА-6 в виде отдельной фазы, расплавился, а испарение КЛ еще не началось. При этом можно утверждать, что выше этой температуры весь КЛ в аморфных областях ПА-6 находится в виде раствора. Температура начала потери массы образца 3 имеет значение 122,1 °С. Данное значение правомерно считать соответствующим началу испарения растворенного КЛ и определяющим нижнюю температурную границу проведения процесса совмещенной сушки-демономеризации.

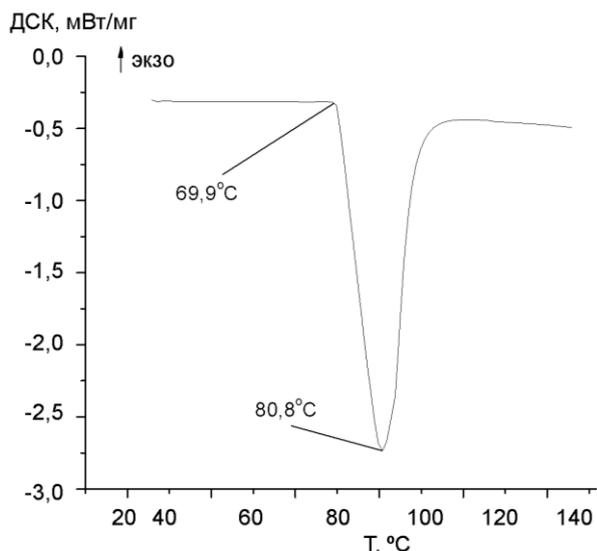


Рис. 1. Результаты ДСК-исследований капролактама  
Fig. 1. The results of the differential scanning calorimetry investigations of caprolactam

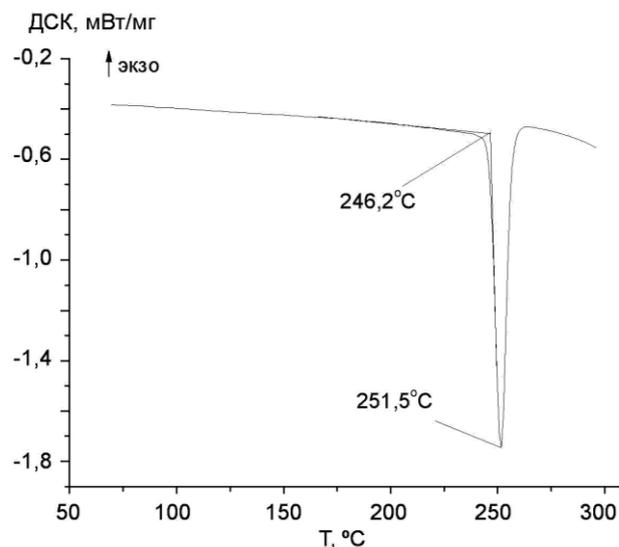


Рис. 3. Результаты ДСК-исследований олигомеров капролактама  
Fig. 3. The results of the differential scanning calorimetry investigations of caprolactam oligomers

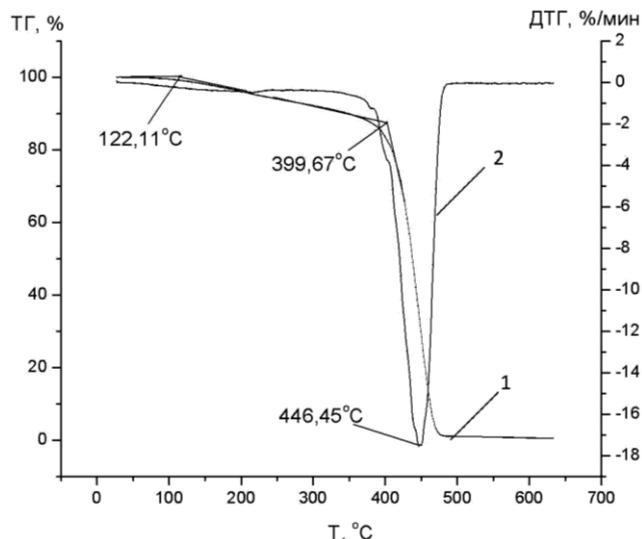


Рис. 2. Кривые убыли массы ТГ и скорости убыли массы ДТГ при нагреве ПА-6 в токе аргона для образца 3  
Fig. 2. Curves of mass loss obtained with thermogravimetry and mass loss rate obtained with differential thermogravimetry at heating polyamide 6 in argon flow for sample 3

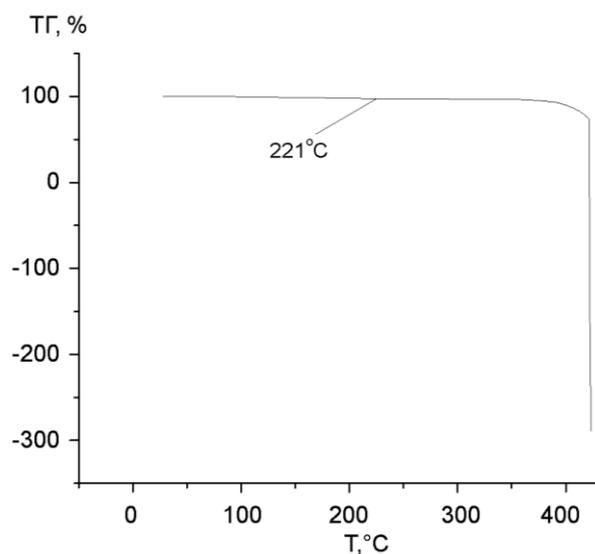


Рис. 4. Кривая убыли массы ТГ при нагреве ПА-6 в токе аргона для образца 2  
Fig. 4. Mass loss curve obtained with thermogravimetry at heating polyamide 6 in argon flow for sample 2

ДСК-исследование смеси олигомеров, выделенных из экстракционной воды (рис. 3), указывает на то, что плавление чистых олигомеров начинается при 246,2 °С. Однако ТГ-исследование образца 2 (рис. 4) показывает, что убыль массы полимера начинается при температуре 221 °С, что значительно меньше  $T_{пл}$  (ОЛ). Это значение температуры безусловно соответствует испарению ОЛ, находящихся в расплаве полимера в виде раствора. Значение этой температуры является верхней температурной границей проведения процесса совмещенной сушки – демономеризации.

#### ВЫВОДЫ

В работе подтверждено наличие капролактама и его олигомеров в виде раствора в аморфных областях ПА-6, полученного гидролитической полимеризацией капролактама, а также определена температурная область проведения процесса совмещенной сушки – демономеризации гранулята ПА-6, в которой одновременно с удалением капролактама из ПА-6 не происходит испарения олигомеров из последнего. Данная область соответствует интервалу температур 122,1-221 °С.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Кларе Г., Фрицше Э., Грёбе Ф.** Синтетические полиамидные волокна. М.: Мир. 1966. 683 с.
2. **Радионон В.А., Платонов Е.К.** Труды ВНИИМСВ. 1966. Вып. 1. С. 15-21.
3. **Колчинская Л.М., Фишман К.Е.** Хим. Волокна. 1970. № 2. С. 69-72.
4. **Кузина Е.Ф.** Хим. волокна. 1966. № 3. С. 30-32.
5. **Мизеровский Л.Н., Базаров Ю.М.** Хим. волокна. 2006. № 4. С. 40-48.
6. **Чеголя А.С., Кваша Н.М.** Аналитический контроль производства синтетических волокон. М.: Химия. 1982. 256 с.
7. **Базаров Ю.М., Ценин А.Ю., Мизеровский Л.Н.** Хим. волокна. 1998. № 2. С. 15-18.
8. **Пакшвер А.Б.** Контроль производства химических волокон. М.: Химия. 1967. 293 с.

## REFERENCES

1. **Klare G, Fritzsche E, Grebe F.** Synthetic polyamide fibers. M.: Mir. 1966. 683 p. (in Russian).
2. **Radionov V.A., Platonov E.K.** Trudy VNIIMSV. 1966. N 1. P. 15-21 (in Russian).
3. **Kolchinskaya L.M., Fishman K.E.** Khim. Volokna. 1970. N 2. P. 69-72 (in Russian).
4. **Kuzina E.F.** Khim. Volokna. 1966. N 3. P. 30-32 (in Russian).
5. **Mizerovskii L.N., Bazarov Yu.M.** Khim. Volokna. 2006. N 4. P. 40-48 (in Russian).
6. **Chegolya A.S., Kvasha N.M.** Analytical control of synthetic fibers production. M.: Khimiya. 1982. 256 p. (in Russian).
7. **Bazarov Yu.M., Tsenin A.Yu., Mizerovskii L.N.** Khim. Volokna. 1998. N 2. P. 15-18 (in Russian).
8. **Pakshver A.B.** Control of the chemical fibers production. M.: Khimiya. 1967. 293 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.04.2016  
Принята к опубликованию 05.07.2016*

*Received 21.04.2016  
Accepted 05.07.2016*

**Для цитирования:**

Дмитриев И.А., Глазунов А.В., Семейкин А.С., Голубчиков О.А., Пригорелов Г.А. Синтез  $\omega$ -H-перфторалкан-карбоновых кислот окислением спиртов-теломеров  $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ . *Izv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 51–54.

**For citation:**

Dmitriev I.A., Glazunov A.V., Semeikin A.S., Golubchikov O.A., Prigorelov G.A. Syntheses of  $\omega$ -H-perfluorine carboxylic acids by oxidation of alcohol-telomers  $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ . *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 51–54.

УДК 547-32

**И.А. Дмитриев, А.В. Глазунов, А.С. Семейкин, О.А. Голубчиков, Г.А. Пригорелов**

Илья Александрович Дмитриев, Геннадий Алексеевич Пригорелов

Кафедра химии, Военная академия войск радиационной, химической и бактериологической защиты и инженерных войск, ул. Горького, 16, Кострома, Российская Федерация, 156015

E-mail: zond86@mail.ru

Алексей Владимирович Глазунов, Александр Станиславович Семейкин,

Олег Александрович Голубчиков (✉)

НИИ Макрогетероциклических соединений, кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: golubch@isuct.ru (✉)

**СИНТЕЗ  $\omega$ -H-ПЕРФТОРАЛКАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ СПИРТОВ-ТЕЛОМЕРОВ  $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$**

*Впервые разработаны способы получения  $\omega$ -H-перфторалканкарбоновых кислот окислением спиртов-теломеров состава  $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$  ( $n = 1-4$ ). Определены физико-химические свойства полифторированных спиртов и карбоновых кислот.*

**Ключевые слова:** полифторированные спирты-теломеры,  $\omega$ -H-перфторалканкарбоновые кислоты

**I.A. Dmitriev, A.V. Glazunov, A.S. Semeikin, O.A. Golubchikov, G.A. Prigorelov**

Iliya A. Dmitriev, Gennagiy A. Prigorelov

Department of Chemistry, Military Academy of Radiative, Chemical and Bacteriological Protection and Engineer Troops, Gorkov ave., 16, Kostroma, 156015, Russia

E-mail: zond86@mail.ru

Alexey V. Glazunov, Alexandr S. Semeikin, Oleg A. Golubchikov (✉)

Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 15300, Russia

E-mail: golubch@isuct.ru (✉)

## SYNTHESES OF $\omega$ -H-PERFLUORINE CARBOXYLIC ACIDS BY OXIDATION OF ALCOHOL-TELOMERS $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$

*Methods of synthesis of  $\omega$ -H-perfluorine carboxylic acids by oxidation of alcohol-telomers of  $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$  ( $n = 1 - 4$ ) composition were developed. Physical-chemical properties of poly fluorinated alcohols and carboxylic acids were determined.*

**Key words:** poly fluorinated alcohols- telomers,  $\omega$ -H-perfluorine carboxylic acids

Перфторалканы и их производные представляют определенный интерес в качестве потенциальных гербицидов, инсектицидов, бактерицидов, акарицидов, альгицидов, нематоцидов, регуляторов роста растений. Литературные данные [1, 2] показывают, что совокупность физико-химических, токсических и противомикробных свойств рассматриваемых производных алифатических фторированных спиртов дает возможность применять их для структурной модификации волокнообразующих полимеров введением их в прядильные составы с целью придания гидроолеофобных свойств специальной одежде для защиты от различных химикатов в интересах промышленности и сельского хозяйства. В связи с этим представляется актуальной задача синтеза различных функциональных производных полифторированных алканов, исходя из коммерчески доступных спиртов-теломеров.

Несмотря на большое количество оригинальных работ по химии алифатических фторсодержащих спиртов и многообразия методов синтеза, свойства производных алифатических полифторсодержащих спиртов-теломеров остаются практически не изученными. Это относится и к спиртам-теломерам производства ОАО «Галогенполимер». В связи с этим нами определены некоторые физико-химические и спектральные свойства спиртов-теломеров состава  $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$  ( $n = 1-4$ ), представленные в табл. 1.

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о физиологической активности целого ряда органических соединений, синтезированных на основе спиртов-теломеров.

Полифторированные спирты-теломеры, получаемые радикальным взаимодействием метанола с тетрафторэтиленом являются коммерчески доступными продуктами [3] и при превращениях их гидроксиметиленовой группы можно синтезировать ряд продуктов имеющих  $\omega$ -H-перфторалкильные группы, например,  $\omega$ -H-перфторалканкарбоновые кислоты.

Таблица 1

### Физико-химические свойства спиртов-теломеров $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$

**Table 1. Physical-chemical properties of alcohol-telomers  $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$**

Свойства	$n$			
	1	2	3	4
Молекулярная масса	132,06	232,07	330,09	432,10
Температура кипения, °C (760 мм.рт.ст.)	109	141	170	202
Температура плавления	-	-65	-14	69
Плотность г/мл	1,445	1,667	1,750	-
<sup>1</sup> H ЯМР (вн. ст. ТМС) $\delta$ , м.д. (без растворителя)*				
$n$	CHF <sub>2</sub>	OH	CH <sub>2</sub>	
1	5,88tt (1H) $J = 4,3$ Hz, $^1J = 53,1$ Hz	4,75s (1H)	3,93t (2H) $^2J = 13,9$ Hz	
2	5,93tt (1H) $J = 4,4$ Hz, $^1J = 53,1$ Hz	4,99s (1H)	3,95t (2H) $^2J = 13,9$ Hz	
3	5,96tt (1H) $J = 5,0$ Hz, $^1J = 52,0$ Hz	4,77s (1H)	4,06t (2H) $^2J = 14,4$ Hz	
4**	6,07tt (1H) $J = 5,2$ Hz, $^1J = 51,9$ Hz	2,21bs (1H)	4,11t (2H) $^2J = 14,0$ Hz	

Примечание: \*tt – триплет триплетов, s – синглет, bs – уширенный синглет, t – триплет. \*\* Растворитель – CDCl<sub>3</sub>  
 Note: \*tt- triplet of triplets, s – singlet, bs – broadened singlet, t – triplet. \*\* solvent is CDCl<sub>3</sub>

Предварительные эксперименты показали, что спирты-теломеры очень трудно окисляются в условиях, характерных для алифатических спиртов [4]. Так, окисления не наблюдается при действии азотной кислоты, как разбавленной, так и концентрированной. Окисление перманганатом калия в кислой среде (серная кислота) также не дает желаемых результатов. Окисление удалось осуществить длительным кипячением (10 ч) спиртов-теломеров с перманганатом калия в концентрированной азотной кислоте, что позволило получить перфторкарбоновые кислоты с выходом менее 60%.

Дальнейшие исследования показали, что хорошие результаты получаются при окислении спиртов-теломеров в кипящем водном растворе перманганата калия в присутствии щелочи. Это

позволяет повысить выход целевых продуктов и значительно сократить время окисления. Очевидно, это связано с высокой кислотностью перфторированных спиртов и, тем самым, к их растворимости в щелочной среде. В результате окисление проходит в гомогенной среде. Выходы полученных карбоновых кислот и спектры  $^1\text{H}$  ЯМР представлены в табл. 2.

Как и следовало ожидать, спектры  $^1\text{H}$  ЯМР полифторированных карбоновых кислот, оказались однотипны. В качестве примера на рисунке показан спектр кислоты  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COOH}$ .

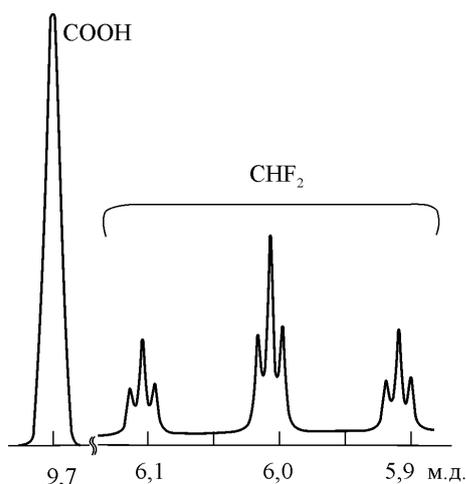


Рис. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР кислоты  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COOH}$   
Fig. Spectrum of  $^1\text{H}$  NMR of the acid  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COOH}$

Небольшие изменения в положении сигналов при переходе от индивидуальных кислот к их растворам в хлороформе и четыреххлористом углероде обусловлены, на наш взгляд, кислотно-основными взаимодействиями, так как полученные соединения являются очень сильными кислотами, по силе сравнимыми с трифторуксусной кислотой.

На примере соединения 4 установлено (табл. 2), что увеличение продолжительности реакции с 1 до 2 ч позволяет увеличить выход карбоновой кислоты с 84,4 до 94,1%. В связи с этим была предпринята попытка окисления спирта-теломера ( $n = 3$ ) при его кипячении перманганатом калия в щелочной среде в течение 10 ч. Выход карбоновой кислоты при этом оказался сравнительно низким (62,5%). Снижение продолжительности реакции до 1 ч увеличило выход до 85,2%, что сопоставимо с выходами других карбоновых кислот. Очевидно, при длительном проведении реакции окисления происходит разрушение образующейся кислоты. Таким образом, оптимальная продолжительность процесса окисления составляет 1-2 ч.

Таблица 2

Выход и физико-химические свойства  $\omega$ -Н-перфторалканкарбоновых кислот  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{COOH}$   
Table 2. Yield of  $\omega$ -H-perfluorine carboxylic acids  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{COOH}$  and their physicochemical properties

n	Условия синтеза				$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
	KMnO <sub>4</sub> в азотной кислоте		KMnO <sub>4</sub> в щелочной среде		
	Время Реакции, ч	Выход, %	Время Реакции, ч	Выход, %	
1	-	-	1	83,9	130-136
2	-	-	1	89,7	154-162
3	4	18,6	1	85,2	194-197
	10 12	34,0 12,1	10	62,5	
4	10	56,4	1	84,4	
			2	94,1	
$^1\text{H}$ ЯМР (вн. ст. TMS) $\delta$ , м.д.*					
n	CHF <sub>2</sub>		COOH	растворитель	
1	5,39tt (1H) J = 4,6 Hz, $^1J = 52,8$ Hz		7,07bs (1H)	CCl <sub>4</sub>	
2	6,01tt (1H) J = 5,2 Hz, $^1J = 51,9$ Hz		9,67bs (1H)	без растворителя	
3	6,01tt (1H) J = 5,0 Hz, $^1J = 52,0$ Hz		10,51s (1H)	без растворителя	
4	6,06tt (1H) J = 4,9 Hz, $^1J = 51,9$ Hz		7,01bs (1H)	CDCl <sub>3</sub>	

Примечание: \*tt – триплет триплетов, bs – уширенный синглет

Note: \*tt- triplet of triplets, bs - broadened singlet

#### Общая методика окисления спиртов-теломеров в кислой среде

Смесь 50 мл конц. азотной кислоты ( $d = 1,40$  г/см<sup>3</sup>), 6,0 г (38,0 ммоль) перманганата калия и 26,5 ммоль спирта-теломера перемешивали при кипении от 4 до 12 ч, после охлаждения прибавляли раствор 5,0 г (40,0 ммоль) щавелевой кислоты дигидрата в 50 мл воды до полного растворения диоксида марганца. Отделяли органический слой, растворяли при постепенном его добавлении к раствору 3,0 г (71,4 ммоль) бикарбоната натрия в 50 мл воды при перемешивании, затем раствор дважды экстрагировали эфиром и водный раствор подкисляли 3,0 мл серной кислоты в 20 мл воды при перемешивании, раствор экстрагировали 2 раза эфиром, эфир отгоняли. Для очистки карбоновые кислоты ( $n = 3, 4$ ) перегоняли под вакуумом водоструйного насоса. Выход от 12,1 до 56,4 % в зависимости от условий проведения реакции, указанных в табл. 2

#### Общая методика окисления спиртов-теломеров в щелочной среде

В течение 1-10 ч перемешивали при кипении смесь 26,5 ммоль спирта-теломера ( $n = 1-4$ ),

6,0 г (38,0 ммоль) перманганата калия и 1,0 г (17,8 ммоль) гидроксида калия в 50 мл воды. После охлаждения постепенно прибавляли 5,0 мл конц. серной кислоты в 5 мл воды и затем раствор 5,0 г (40,0 ммоль) щавелевой кислоты дигидрата в 50 мл воды. Отделяли нижний органический слой, а водный экстрагировали эфиром. Эфир отгоняли, остаток растворяли в растворе 3,0 г (71,4 ммоль) бикарбоната натрия в 50 мл воды при перемешивании и экстрагировали эфиром. Водный слой подкисляли раствором 3 мл серной кислоты в 20 мл воды при перемешивании, смесь дважды экстрагировали эфиром, эфир отгоняли и остаток перегоняли под вакуумом. Выход – от 62,5 до 94,1% в зависимости от условий проведения реакции, указанных в табл. 2.

*7-Н-перфторгептановая к-та (Мм – 344,07)*

А. Смесь 50 мл конц. азотной кислоты ( $d = 1,40 \text{ г/см}^3$ ), 6,0 г (38,0 ммоль) перманганата калия и 5,0 мл (26,5 ммоль) 1,1,7-три-Н-перфторгептанола-1 перемешивали при кипении 10 ч, после охлаждения прибавляли раствор 5,0 г (40,0 ммоль) щавелевой кислоты дигидрата в 50 мл воды до полного растворения диоксида марганца. Отделяли органический слой, растворяли при постепенном его добавлении к раствору 3,0 г (71,4 ммоль) бикарбоната натрия в 50 мл воды при перемешивании, затем раствор дважды экстрагировали эфиром и водный раствор подкисляли 3,0 мл серной кислоты в 20 мл воды при перемешивании, раствор экс-

трагировали 2 раза эфиром, эфир отгоняли. Для очистки перегоняли под вакуумом. Выход – 3,1 г (34,0 %)  $T_{\text{кип}} 194-197 \text{ }^\circ\text{C}$  (при атм. давлении).

Б. В течение 10 ч перемешивали при кипении смесь 5,0 мл (26,5 ммоль) 1,1,7-три-Н-перфторгептанола-1, 6,0 г (38,0 ммоль) перманганата калия и 1,0 г (17,8 ммоль) гидроксида калия в 50 мл воды. После охлаждения постепенно прибавляли 5,0 мл конц. серной кислоты в 5 мл воды и затем раствор 5,0 г (40,0 ммоль) щавелевой кислоты дигидрата в 50 мл воды. Отделяли нижний органический слой, а водный экстрагировали эфиром. Эфир отгоняли и остаток растворяли в растворе 3,0 г (71,4 ммоль) бикарбоната натрия в 50 мл воды при перемешивании и экстрагировали эфиром. Водный слой подкисляли раствором 3 мл серной кислоты в 20 мл воды при перемешивании, смесь дважды экстрагировали эфиром, эфир отгоняли и остаток перегоняли под вакуумом. Выход – 5,7 г (62,5%), (кристаллизуется при стоянии в холодильнике).

ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 3428 ш.с., 1780 с., 1686 с., 1193 с., 1139 с. (KBr)

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204 (синтез полифторированных кислот) и в рамках выполнения Государственного задания Министерства образования и науки РФ вузом (исследование физико-химических свойств).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тюганова М.А., Копьев М.А. Сб. ЦНИИ хлопчатобумажной пром. 1989. № 2. С. 31-37.
2. Новаков И.А., Рахимов Н.А. *Журн. прикл. химии*. 2009. Т. 82. Вып. 1. С. 132-136.
3. Спирты-теломеры полифторированной и реактивной квалификации. Под ред. Петрова А.И. Пермь: ОАО «Галогенполимер». 2008. 38 с.
4. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы М.: Мир. 1973. Т. 2. С. 237.

#### REFERENCES

1. Tyuganova M.A., Kop'ev M.A. Comp. ZNII cotton ind. 1989. N 2. P. 31-36 (in Russian).
2. Novakov I.A., Rakhimov N.A. *Zhurn. Prikl. Khimii*. 2009. V. 82. N 1. P. 132-136 (in Russian).
3. Alcohols-telomers of poly fluorinated and reactive grade. Ed. Petrov A.I. Perm: OAO "Galogenpolimer". 2008. 38 p. (in Russian).
4. Buehler C.A., Pearson D.E. Survey of organic syntheses. V. 2. Wiley-Interscience. N.-Y. 1970. 1105 p.

*Поступила в редакцию 01.03.2016  
Принята к опубликованию 20.05.2016*

*Received 01.03.2016  
Accepted 20.05.2016*

**Для цитирования:**

Лавлинская М.С., Шаталов Г.В., Мокшина Н.Я., Пахомова О.А., Кузнецов В.А. Экстракция и реэкстракция гистидина и рибофлавина сополимерами n-винилкапролактама с 1-винил- и 1-метакрилоил-3,5-диметилпиразолом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 55–60.

**For citation:**

Lavlinskaya M.S., Shatalov G.V., Mokshina N.Ya., Pakhomova O.A., Kuznetsov V.A. Extraction and reextraction of histidine and riboflavin by n-vinylcaprolactame copolymers with 1-vinyl- and 1-methacryloyl-3,5-dimethylpyroazole. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 55–60.

УДК 541.64:542.06:543.42

**М.С. Лавлинская, Г.В. Шаталов, Н.Я. Мокшина, О.А. Пахомова, В.А. Кузнецов**

Мария Сергеевна Лавлинская (✉), Геннадий Валентинович Шаталов, Вячеслав Алексеевич Кузнецов  
Кафедра химии высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, Российская Федерация, 394018  
E-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com (✉), vms159@mail.ru, dr.v.kuznetsov@gmail.com

Надежда Яковлевна Мокшина

Кафедра физики и химии, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», ул. Старых большевиков, 54А, Воронеж, Российская Федерация, 394064  
E-mail: moksnad@mail.ru

Оксана Анатольевна Пахомова

Кафедра химии и биологии, Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина, ул. Коммунаров, 28, Липецкая обл., Российская Федерация, 399770  
E-mail: pakhomchic@mail.ru

**ЭКСТРАКЦИЯ И РЕЭКСТРАКЦИЯ ГИСТИДИНА И РИБОФЛАВИНА СОПОЛИМЕРАМИ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С 1-ВИНИЛ- И 1-МЕТАКРИЛОИЛ-3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОМ**

*На основе синтезированных термочувствительных водорастворимых сополимеров предложены двухфазные водно-солевые системы для извлечения гистидина и рибофлавина из водных сред. Определены константы сополимеризации, установлена возможность проведения реэкстракции  $\alpha$ -аминокислоты и витамина.*

**Ключевые слова:** сополимеры, (ре)экстракция, гистидин, рибофлавин

**M.S. Lavlinskaya, G.V. Shatalov, N.Ya. Mokshina, O.A. Pakhomova, V.A. Kuznetsov**

Maria S. Lavlinskaya (✉), Gennadiy V. Shatalov, Vyacheslav A. Kuznetsov  
Department of Chemistry of Macromolecules Compounds and Colloids, Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, Voronezh, 394018, Russia  
E-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com (✉), vms159@mail.ru, dr.v.kuznetsov@gmail.com

Nadezhda Ya. Mokshina

Department of Chemistry and Physic, Air Force Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin, St. Bol'shevikov str., 54 a, Voronezh, 394064, Russia  
E-mail: moksnad@mail.ru

Oksana A. Pakhomova

Department of Chemistry and Biology, I. A. Bunin Yelets State University, Kommunarov str., 28, Yelets, 399788, Russia  
E-mail: pakhomchic@mail.ru

## EXTRACTION AND REEXTRACTION OF HISTIDINE AND RIBOFLAVIN BY N-VINYLCAPROLACTAME COPOLYMERS WITH 1-VINYL- AND 1-METHACRYLOYL-3,5-DIMETHYLPYRAZOLE

*Copolymers of N-vinylcaprolactam (VC) with 1-vinyl-3,5-dimethylpyrazole (VDMP) and 1-methacryloyl-3,5-dimethylpyrazole (MDMP) were synthesized by free radical copolymerization in dioxane with azodiisobutironitrole as initiator. Both water-soluble and water-insoluble copolymers were obtained. The copolymers compositions were determined by FTIR and UV-spectroscopy. The copolymerization constants were calculated and they were: for VC ( $M_1$ )–VDMP,  $r_1 = 0.65 \pm 0.03$ ,  $r_2 = 0.43 \pm 0.03$ ; for VC ( $M_1$ )–MDMP,  $r_1 = 0.79 \pm 0.04$ ,  $r_2 = 0.21 \pm 0.02$ . These values show that VC ( $M_1$ ) exhibits somewhat higher activity compared to  $M_2$  and that the tendency toward alternation of comonomer units is more pronounced in VC–MDMP copolymers ( $r_1 r_2 = 0.17$ ) compared to VC–VDMP copolymers ( $r_1 r_2 = 0.27$ ). It was found that VC–VDMP copolymers are water-soluble at VC content higher than 75 mol %, and VC–MDMP copolymers at VC content higher than 88 mol %. The water-soluble copolymers based on VC have lower critical solution temperature. Their values are in range of 54–69 °C. Two-phases water-salts systems based on synthesized water-soluble thermoresponsive copolymers are proposed for histidine and riboflavin (re)extraction in aqueous media. It was found that extraction systems based on VC–VDMP copolymers are more efficient than VC–MDMP systems. Degree of extraction for both substances in a case of VC–VDMP copolymers achieved 96%. Reextraction carried out by thermoprecipitation of VC (co)polymers. It was shown that reextraction is more efficient at pH 7.6 and its degree achieved 61.7 % for histidine.*

**Key words:** copolymers, (re)extraction, histidine, riboflavin

Гомо- и сополимеры N-винилпирролидона (ВП) и N-винилкапролактама (ВК), растворяющиеся в воде и отличающиеся низкой токсичностью, применяют в медицине [1], биотехнологии [2], нанотехнологии [3] и ряде других областей [4].

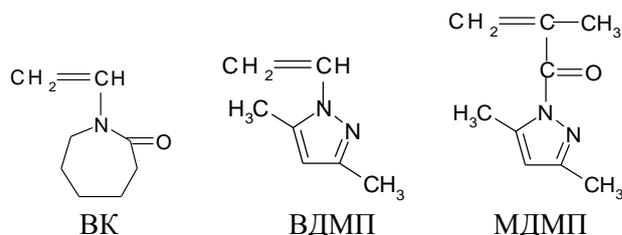
В последнее время поли-N-винилпирролидон (ПВП) и поли-N-винилкапролактама (ПВК) используют вместо токсичных и горючих органических растворителей в экстракционных системах при извлечении из водных сред аминокислот и витаминов [5]. Механизм экстракции предусматривает многоцентровое взаимодействие с полимерами с образованием, прежде всего, межмолекулярных Н-связей [6]. Широкими возможностями для реализации такого взаимодействия характеризуются сополимеры в двухфазных водно-солевых экстракционных системах на основе ВК и сомономеров с пятичленными азотсодержащими азольными циклами, отличающимися комплексообразующей способностью. Наличие в макроцепи азольных циклов позволяет влиять на характер связи биологически активного вещества (БАВ) с сополимером по сравнению с гомополимером.

Актуальной задачей при производстве витаминов и аминокислот, в частности, гистидина и рибофлавина (витамин В<sub>2</sub>), является их выделение и разделение из многокомпонентных сред.

Цель данной работы – синтез новых водорастворимых сополимеров ВК с 1-винил-3,5-диметилпиразолом (ВДМП) и 1-метакрилоил-3,5-диметилпиразолом (МДМП) для применения и установления количественных характеристик (ре)экстракции по отношению к гистидину и рибофлаину при их выделении из водных сред.

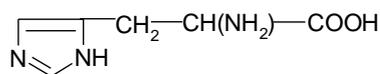
### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сополимеризация ВК с пиразолсодержащими мономерами ранее не проводилась. Нами для сополимеризации использованы перекристаллизованный из гексана ВК («Aldrich», Германия) с  $T_{пл} = 33–34$  °C, синтезированный ВДМП по [7] с  $T_{кип} = 80–82$  °C / 10 мм рт. ст. и МДМП, полученный [8], с  $T_{кип} = 82–84$  °C / 20 мм рт. ст.:

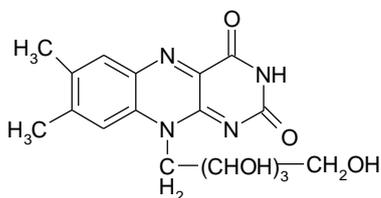


Применяли гистидин марки «хч», рибофлавин универсальный (DSM Nutritional Products, Ltd., Германия). Водные растворы рибофлавина

неустойчивы на свету как при нейтральных, так и при щелочных значениях pH. Все это учитывалось при работе с витамином В<sub>2</sub>.



Гистидин



Рибофлавин

Сополимеризацию ВК с ВДМП и ВК с МДМП проводили в диоксане марки «чда» с концентрацией сомономеров  $[M_1]+[M_2] = 15\%$  масс. и содержанием 0,15 % масс. инициатора динитрила азобисизомаляной кислоты (ДАК) с  $T_{пл} = 102-103$  °С при 65 °С. Соотношение сомономеров в смеси изменяли в пределах 0,1-0,9 мол. долей. Реакционную смесь предварительно подвергали многократной дегазации в вакууме при замораживании жидким азотом. В случае определения констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  конверсия всех сополимеров составляла 5-7% масс. Сополимеры, получаемые при степенях превращения 71-75% масс. и используемые для изучения сорбционных свойств, синтезировали аналогично за исключением времени, которое составляло 6 ч. Сополимеры из раствора высаживали петролевым эфиром и пересаждали растворением из диоксана, сушили в вакууме при 55-60 °С до постоянной массы.

Для определения составов сополимеров применяли УФ-спектроскопию с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1800. ИК спектры регистрировали в диапазоне частот 4400-400 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре Bruker Vertex 70 с Фурье-преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Количество звеньев ВДМП и МДМП в сополимерах находили УФ-спектроскопически с учетом величины оптической плотности мономеров в хлороформе при 238 нм для мономеров с пирозольным циклом и 190 нм для ВК. Состав сополимеров, определяемый методом ИК-спектроскопии, вычисляли из соотношения площадей полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям >C=O группы (1635 см<sup>-1</sup>) ВК и полосы поглощения 1550 см<sup>-1</sup>, относящейся к пирозольному циклу ВДМП и МДМП [1, 9, 10].

Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  вычисляли согласно [11].

Относительную вязкость растворов сополимеров измеряли в диоксане при 20±0,2 °С с помощью вискозиметра Уббелоде, характеристическую вязкость  $[\eta]$  сополимеров вычисляли общепринятым способом. Нижнюю критическую температуру растворения (НКТР) сополимеров определяли визуально при нагревании 1 %-ного масс. водного раствора сополимера.

Расчет коэффициентов распределения D и степеней извлечения R гистидина и рибофлавина после их экстракции осуществляли в соответствии с [12, 13]. Оптическую плотность водно-солевого раствора аминокислоты или витамина измеряли при заранее определенных характеристических длинах волн: 211 и 445 нм для гистидина и рибофлавина соответственно. В качестве высаливателя применяли сульфат аммония с концентрацией 15 % масс.

Для проведения реэкстракции в системах ВК-ВДМП и ВК-МДМП отбирали полимерные фазы, выделившиеся в процессе экстракции, растворяли их в 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при комнатной температуре. Выделившиеся после нагревания до НКТР сополимеры отделяли центрифугированием. Концентрации гистидина и рибофлавина в растворе определяли спектрофотометрически. Степень реэкстракции  $\alpha$  рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C}{C_0} \cdot 100,$$

где  $C$  – концентрация гистидина или рибофлавина в растворе после термоосаждения, мг/см<sup>3</sup>,  $C_0$  – концентрация гистидина или рибофлавина в полимерной фазе, мг/см<sup>3</sup>.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение радикальной сополимеризации ВК с мономерами ВДМП и МДМП показало, что процесс в диоксане при термоиницировании с помощью ДАК протекает в гомогенных условиях, при этом образуются растворимые во многих органических соединениях сополимеры. Установлено, что сополимеры ВК-ВДМП водорастворимы при содержании ВК более 75 % мол., а в случае ВК-МДМП при наличии ВК выше 88% мол.

Вычисленные константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  для ВК(М<sub>1</sub>)-ВДМП ( $r_1 = 0,65 \pm 0,03$ ;  $r_2 = 0,43 \pm 0,03$ ), как и в случае ВК-МДМП ( $r_1 = 0,79 \pm 0,04$ ;  $r_2 = 0,21 \pm 0,02$ ), указывают на большую активность ВК. Величины  $r_1 < 1$  и  $r_2 < 1$  свидетельствуют о склонности к чередованию в макро-

цепи звеньев сомономеров. Относительно меньшая активность МДМП в сополимере ВК-МДМП по сравнению с сополимером ВК-ВДМП может быть объяснена влиянием стерического фактора вследствие наличия метакрилоильных звеньев у МДМП.

Значения величин характеристической вязкости  $[\eta]$  для сополимеров ВК-ВДМП и ВК-МДМП с учетом соответствующих соотношений звеньев в макроцепи существенно не отличаются. С возрастанием в макроцепи доли звеньев ВК во всей области составов сополимеров наблюдается увеличение значений  $[\eta]$  у сополимеров ВК-ВДМП с 0,09 до 0,38 дл/г, у сополимеров ВК-МДМП от 0,13 до 0,49 дл/г.

Способность сополимеров ВК к термоосаждению из водных растворов позволяет проводить рекстракцию [1, 13]. Установлено, что у сополимеров ВК-ВДМП и ВК-МДМП с содержанием 0,1 мол. дол. пиразолсодержащих звеньев НКТР составляют соответственно 54 °С и 57 °С. С увеличением доли пиразолсодержащих звеньев до 0,2 мол. дол. значения НКТР для сополимеров возрастают соответственно до 65 °С и 69 °С. Из этого следует, что выделение сополимеров из раствора в отдельную фазу происходит при более высокой температуре, чем у ПВК [1]. Увеличение НКТР связано с наличием в макроцепях пиразольных циклов. Особенности в изменении НКТР у водных растворов сополимеров могут быть объяснены с учетом представлений о полимер-гидратном комплексе [1], который образуется в результате взаимодействия молекул воды и их ассоциатов с группами  $>C=O$  звеньев капролактама и атомов азота азольных циклов за счет Н-связей. Наличие пиразольных циклов способствует образованию Н-связей и самоассоциации через диполь-дипольные и другие взаимодействия.

Способность к комплексообразованию полимеров на основе ВК с БАВ является одним из важнейших факторов, позволяющем применять их в качестве экстрагентов [4, 5, 12].

Установлено, что водно-солевые растворы экстракционных систем с участием сополимеров и использованных БАВ характеризуются значениями рН в интервале 4,2-4,4. С учетом [14] следует, что в кислой среде аминокислота содержит недиссоциированную  $-COOH$  и протонированную  $N^+H_3$ -группы. Наличие в системе цвиттериона возможно в широком диапазоне рН. Изучение взаимодействия рибофлавина с сополимерами возможно с учетом его устойчивости только в кислой среде [15].

Образование комплексов (ассоциатов) в водных растворах смесей ВК-ВДМП и ВК-МДМП

с гистидином подтверждается смещением максимумов УФ-светопоглощения с 192 до 203 нм по сравнению со светопоглощением индивидуальных сополимеров. В случае рибофлавина смещение максимумов светопоглощения наблюдается с 192 до 210 нм. При этом результаты УФ-спектроскопического анализа для ВК-ВДМП и для ВК-МДМП близки.

На комплексообразование водорастворимых полимеров со звеньями ВК большое влияние оказывают поляризованные молекулы воды, которые играют роль цепочечных мостиковых ассоциатов [16]. Взаимодействие сополимеров с гистидином и рибофлавином может проходить с образованием Н-связей между  $>C=O$  группами звеньев ВК, МДМП, N-атомами пиразольного цикла в звеньях ВДМП, МДМП и функциональными группами аминокислоты. Взаимодействие рибофлавина с сополимерами возможно за счет  $>C=O$ , NH, OH-групп и атомов азота. Комплексообразование может проходить через образование связей между  $-COO^-$  и  $-N^+H_3$  и поляризованными молекулами воды из гидратного окружения  $>C=O$  групп молекул ВК. Кроме того, полимеры на основе ВК в кислой среде проявляют свойства, которые присущи катионным полиэлектролитам [17].

**Таблица 1**

**Отнесение полос поглощения валентных колебаний связей в ИК-спектрах сополимеров ВК-ВДМП и ВК-МДМП до (1) и после (2) экстракции с гистидином и рибофлавином**

**Table 1. Assignment of the absorption bands of VK-VDMP and VK-MDMP in the IR spectra (1) before and (2) after extraction with histidine and riboflavin**

Полосы поглощения связей	Волновое число $\nu$ , $cm^{-1}$	
	1	2
C=O группы в ВК-ВДМП с гистидином	1618	1614
C=O группы в ВК-МДМП с рибофлавином	1618	1610
C=N пиразольного цикла ВК-ВДМП с гистидином	1416	1404
C=N пиразольного цикла ВК-МДМП с рибофлавином	1416	1400
COO <sup>-</sup> ассиметричные гистидина	1560	1555
N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> симметричные гистидина	1390	1380
ОН-группы воды, связанные с C=O группами звеньев ВК в ВК-ВДМП	3367	3390

В исследуемых системах не исключаются также возможные ион-ионные, ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. В табл. 1

приведены сведения о взаимодействиях в системах сополимер-БАВ, в частности, об изменении волновых чисел характеристических полос поглощения водных растворов до и после экстракции.

В табл. 2 приведены коэффициенты распределения  $D$  и степень извлечения  $R$  гистидина и рибофлавина с учетом установленного влияния условий извлечения при использовании гомо- и сополимеров ПВК с близкими значениями  $[\eta]$ . Присутствие в макроцепи небольшого числа звеньев ВДМП в пределах 0,02–0,08 мол. долей способствует увеличению степени извлечения, которая составляет более 90% при мало изменяющихся параметрах  $D$ . Сополимеры, в отличие от гомополимеров ВК, характеризуются более высокими значениями  $R$ . Это объясняется наличием в макроцепи сополимеров звеньев с пиразольным циклом, проявляющих комплексообразующую способность, характеризующихся неравномерным распределением электронной плотности и наличием нуклеофильных центров [14]. Это способствует усилению Н-связей гистидина и рибофлавина с сополимерами и осуществлению других типов взаимодействий.

Таблица 2

**Количественные характеристики экстракции гистидина и рибофлавина в двухфазных системах на основе сополимеров ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $[\eta] = 0,36\text{--}0,38$  дл/г в диоксане)**

**Table 2. Quantitative extraction characteristics of histidine and riboflavin in two phase systems based on copolymers ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $[\eta] = 0.36\text{--}0.38$  dl/g in dioxane)**

№ п/п	БАВ	(Со)полимер	Содержание ВК, мол. дол.	Соотношение фаз, $r$	$D$	$R$ , %
1	Гистидин	ВК-ВДМП	0,92	10:4	99,1	95
2			0,95	10:4	99,5	96
3		ВК-МДМП	0,98	10:4	98,7	91
4		ВК	1,00	10:4	41,3	82
5	Рибофлавин	ВК-ВДМП	0,95	10:3	91,4	87
6				10:4	115,2	94
7				10:5	97,1	94

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Кирш Ю.Э.** Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука. 1998. 252 с.
2. **Шевченко Н.Н., Панкова Г.А., Евсеева Т.Г.** *Высокомолек. соед. Б.* 2014. Т. 56. № 2. С. 144-150.
3. **Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я.В.** *Успехи химии.* 2013. Т. 82. № 4. Р. 303-332.
4. **Чурилина Е.В., Шаталов Г.В.** Полимеры на основе N-

Изучение реэкстракции, осуществляемой нагреванием водных растворов комплексов сополимеров с БАВ до НКТР и сопровождающейся выделением полимера в отдельную фазу, проведено для гистидина в области рН 5,7–9,6 и рибофлавина в кислой среде (табл. 3). Установлено, что степень реэкстракции в случае комплексов БАВ с сополимерами ниже по сравнению с гомополимером ПВК. На реэкстракцию влияет величина рН; наибольшее значение степени реэкстракции гистидина при использовании комплексов сополимеров отвечает его изоэлектрической точке (рН 7,6). Такое влияние рН на степень извлечения объясняется более низким суммарным эффектом ион-ионного взаимодействия в щелочной среде между (со)полимерами и БАВ с учетом относительно высокого содержания в макроцепи звеньев ВК и отсутствием полиэлектролитных свойств.

Таблица 3

**Степень реэкстракции гистидина и рибофлавина водорастворимыми полимерами**  
**Table 3. Degree of reextraction of histidine and riboflavin by water soluble polymers**

№ п/п	(Со)полимер	Содержание ВК, мол. дол.	$\alpha$ , %		
			рН=5,7	рН=7,6	рН=9,6
Гистидин					
1	ВК-ВДМП	0,92	18,5	56,1	29,7
2	ВК-ВДМП	0,95	13,4	52,8	24,2
3	ВК-МДМП	0,96	19,6	64,3	38,3
4	ВК-МДМП	0,98	14,1	61,7	34,1
5	ПВК	1,00	58,4	78,4	42,1
Рибофлавин					
6	ВК-ВДМП	0,95	16,7	-	-
7	ПВК	1,00	61,5	-	-

Таким образом, синтезированные водорастворимые сополимеры обеспечивают более эффективное проведение экстракции гистидина и рибофлавина из водных сред по сравнению с гомополимером ПВК. При реэкстракции более высокие степени извлечения БАВ наблюдаются при использовании гомополимера.

## REFERENCES

1. **Kirsh Yu.E.** Poly-N-vinylpyrrolidone and other poly-N-vinylamides. M.: Nauka. 1998. 252 p. (in Russian).
2. **Shevchenko N.N., Pankova G.A., Evseeva T.G., Shabsel's B.M., Baigil'din V.A., Men'shikova A.Yu.** *Polymer Science. Ser. B.* 2014. V. 56. N 2. P.132-138.
3. **Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V., Kulichi-khin V.G., Karpacheva G.P., Talroze R.V., Kudryavtsev Ya.V.**

- винилкапролактама. Воронеж: ВГТА. 2011. 175 с.
5. Mokshina N.Ya., Bykovskiy D.V., Shatalov G.V. *Am. J. Appl. Sci.* 2015. V. 12. № 12. P. 1032-1034.
  6. Шкинев В.М., Мокшина Н.Я., Хохлов В.Ю., Спиваков Б.Я. *ДАН*. 2013. Т. 448. С. 427-430.
  7. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Цыпина Н.А., Ратовский Г.В., Верещагин Л.И., Смирнов А.И. *Журн. орган. химии*. 2002. Т. 38. № 7. С. 1099-1101.
  8. Шаталов Г.В., Преображенский С.А., Михантьев Б.И., Позина Е.Н. *Высокомолек. соед. Б*. 1980. Т. 22. № 3. С. 192-195.
  9. Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н., Шаглаева Н.С., Поздняков А.С., Бочкарева С.С., Еськова Л.А. *Журн. прикл. химии*. 2011. Т. 84. № 1. С. 128-132.
  10. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. *Журн. прикл. химии*. 1990. № 5. С. 1204-1206.
  11. Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. *Высокомолек. соед. А*. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670-1681.
  12. Коренман Я.И., Мокшина Н.Я., Зыков А.В., Быковский Д.В., Шаталов Г.В. *Журн. физич. химии*. 2011. Т. 85. № 11. С. 2142-2146.
  13. Ерина О.В., Хохлов В.Ю., Шаталов Г.В., Селеменев В.Ф. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 3. С. 52-55.
  14. Нейланд О.Я. *Органическая химия*. М.: Высш. шк. 1990. 751 с.
  15. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. *Биологическая химия*. М.: Медицина. 1998. 704 с.
  16. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г. *Высокомолек. соед. А*. 1987. Т. 29. № 2. С. 211-223.
  17. Шаталов Г.В., Вережников В.Н., Плаксицкая Т.В., Кузнецов В.А., Пояркова Т.Н. *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 48. № 6. С. 892.
  4. Churilina E.V., Shatalov G.V. *Polymers based on N-vinylcaprolactam*. Voronezh: VGTA. 2011. 175 p. (in Russian).
  5. Mokshina N.Ya., Bykovskiy D.V., Shatalov G.V. *Am. J. Appl. Sci.* 2015. V. 12. N 12. P. 1032-1034.
  6. Shkinev V.M., Mokshina N.Ya., Khokhlov V.Yu., Spivakov B.Ya. *DAN*. 2013. V. 448. Part 2. P. 49-51.
  7. Kizhnyaev V.N., Pokatilov F.A., Tsypina N.A., Ratovskii G.V., Vereshchagin L.I., Smirnov A.I. *Rus. J. Org. Chem.* 2002. V. 38. N 7. P. 1056-1058.
  8. Shatalov G.V., Preobrazhenskiy S.A., Mikhant'ev B.I., Pozina E.N. *Vysokomolek. Soed. B*. 1980. V. 22. N 3. P. 192-195 (in Russian).
  9. Lebedeva O.V., Pozhidaev Yu.N., Shaglaeva N.S., Pozdnyakov A.S., Bochkareva S.S., Es'kova L.A. *Zhurn. Prikl. Khimii*. 2011. V. 84. N 1. P. 128-132 (in Russian).
  10. Lavrov N.A., Nikolaev A.F. *Zhurn. Prikl. Khimii*. 1990. N 5. P. 1204-1206 (in Russian).
  11. Yezrielev A.I., Brokhina A.L., Roskin E.S. *Vysokomolek. Soed. A*. 1969. V. 11. N 8. P. 1670-1681 (in Russian).
  12. Korenman Ya.I., Mokshina N.Ya., Zykov A.V., Bykovskii D.V., Shatalov G.V. *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 85. N 11. P. 2000-2004.
  13. Yerina O.V., Khokhlov V.Yu., Shatalov G.V., Selemenev V.F. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 5. P. 52-55 (in Russian).
  14. Neyland O.Ya. *Organic chemistry*. M.: Vyssh. shk. 1990. 751 p. (in Russian).
  15. Berezov T.T., Korovkin B.F. *Biological chemistry*. M.: Meditsina. 1998. 704 p. (in Russian).
  16. Anufrieva E.V., Krakovyak M.G. *Vysokomolek. Soed. A*. 1987. V. 29. N 2. P. 211-223 (in Russian).
  17. Shatalov G.V., Verezhnikov V.N., Plaksitskaya T.V., Kuznetsov V.A., Poyarkova T.N. *Polymer Science. Ser. A*. 2006. V. 48. N 6. P. 563-568.

Поступила в редакцию 20.02.2016  
Принята к опубликованию 20.05.2016

Received 20.02.2016  
Accepted 20.05.2016

**Для цитирования:**

Титов В.А., Шикова Т.Г., Смирнов С.А., Овцын А.А., Кузьмичева Л.А., Хлюстова А.В. Газообразные продукты взаимодействия плазмы аргона с полиарамидом и полиэтилентерефталатом. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 61–67.

**For citation:**

Titov V.A., Shikova T.G., Smirnov S.A., Ovtsyn A.A., Kuzmicheva L.A., Khlustova A.V. Gas products of argon plasma interaction with polyaramid and poly(ethylene terephthalate). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 61–67.

УДК 621.382:537.525

**В.А. Титов, Т.Г. Шикова, С.А. Смирнов, А.А. Овцын, Л.А. Кузьмичева, А.В. Хлюстова**

Валерий Александрович Титов (✉), Людмила Алексеевна Кузьмичева, Анна Владимировна Хлюстова  
Лаборатория Химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045  
E-mail: tva@isc-ras.ru (✉), titov25@gmail.com (✉), lak@isc-ras.ru, kav@isc-ras.ru

Татьяна Григорьевна Шикова, Сергей Александрович Смирнов, Александр Андреевич Овцын  
Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: shikova@isuct.ru, sas@isuct.ru, moose2004@inbox.ru

**ГАЗООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ АРГОНА  
С ПОЛИАРАМИДОМ И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОМ**

*Представлены экспериментальные данные о составе газообразных продуктов и скоростях их выделения при действии плазмы пониженного давления в аргоне на пленку и волокна из полиарамида, а также на ткань из полиэтилентерефталата. Анализ газовой фазы проводили методами эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии. Показано, что с увеличением площади обрабатываемого материала изменяется соотношение скоростей выделения продуктов деструкции. Диссоциация молекулярных продуктов приводит к изменению состава активных частиц плазмы.*

**Ключевые слова:** плазма, аргон, эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия, кинетика, газообразные продукты, арамид, полиэтилентерефталат

**V.A. Titov, T.G. Shikova, S.A. Smirnov, A.A. Ovtsyn, L.A. Kuzmicheva, A.V. Khlustova**

Valeriy A. Titov (✉), Lyudmila A. Kuzmicheva, Anna V. Khlustova  
Laboratory of Chemistry of Hybrid Nanomaterials and Supramolecular Systems, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia,  
E-mail: tva@isc-ras.ru (✉), titov25@gmail.com (✉), lak@isc-ras.ru, kav@isc-ras.ru

Tatyana G. Shikova, Sergey A. Smirnov, Alexander A. Ovtsyn  
Department of Electronic Devices and Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: shikova@isuct.ru, sas@isuct.ru, moose2004@inbox.ru

## GAS PRODUCTS OF ARGON PLASMA INTERACTION WITH POLYARAMID AND POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

Non-equilibrium plasma is widely used for surface modification of polymer materials. Reactions of plasma active species with polymers lead not only to the surface modification, but to the formation of gaseous products, which change the plasma composition and internal plasma parameters. It results in the dependence of surface etching and modification kinetics on the quantity of material been treated (on sample sizes in a reactor). These phenomena are known as so called "loading effect" and have been studied for the treatment of polypropylene and polyimide films, poly(ethylene terephthalate) films and fabrics in oxygen and air plasma. It can be expected that gas products of noble gas plasma action on polymers will change strongly plasma parameters and modification results. In this paper, experimental data are represented on composition of gas products and their evolution rates at the treatment of polyaramid films, fibers and poly(ethylene terephthalate) fabric in low-pressure argon plasma. Poly(ethylene terephthalate) textile fabric (PET) made of monofilament yarns (SAATI, S.p.A., Italy) and polyaramide (PA) films and complex yarns "Rusar<sup>®</sup>" (Termotex, Russia) were used in experiments. Direct current discharge was excited in a flow of argon (technical grade) in a glass tube reactor with 3 cm inner diameter. Fabric samples were placed as cylinders on the reactor wall in the discharge positive column. Square of PET samples was varied from 18 to 111 cm<sup>2</sup>. The PA yarns with the total length of 550 or 1020 cm were placed in the reactor on special holder with the length of 20 cm. Total gas pressure in reactor was varied from 30 to 300 Pa at discharge current of 20 – 110 mA. Gas flow rate in the reactor was kept constant and equal to 30 cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>. Gas phase analysis was carried out by the methods of plasma emission spectroscopy and mass-spectrometry. Plasma emission spectra and mass-spectra show evolution of H<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>O molecules at the treatment of PA and PET in argon plasma. Evolution rates for different gas products and their mole fractions have been obtained as functions of total gas pressure. Increase in polymer sample square has been shown to result in changing the ratios between evolution rates for different gas products. Sum of CO, H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O mole fractions increases with polymer sample square and decreases with gas pressure. Dissociation of molecular gas products results in the changing plasma active species. Oxygen and hydrogen atom lines and OH emission bands are observed in plasma emission spectra. Alteration of intensity ratio for O(3p<sup>3</sup>P → 3s<sup>3</sup>S<sup>0</sup>) and Ar(4p<sup>3</sup>D<sub>3</sub> → 4s<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) lines (I<sub>O</sub>/I<sub>Ar</sub>) versus time after discharge starting shows the possible participation of oxygen atoms in heterogeneous reactions with polymers. Evolution of molecular gas products of heterogeneous reactions influences plasma properties and rates of plasma chemical reactions. The data obtained will be used for the further analysis of mechanisms of heterogeneous reactions of plasma active species with polymers.

**Key words:** plasma, argon, emission spectroscopy, mass-spectrometry, kinetics, gas products, aramid, poly(ethylene terephthalate)

### ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная плазма при пониженном или атмосферном давлении является эффективным инструментом модифицирования свойств поверхности синтетических и натуральных полимерных материалов [1-4]. Реакции активных частиц плазмы с полимерами, приводящие к модифицированию поверхности, сопровождаются выделением газообразных продуктов, что ведет к изменению состава и физических параметров плазмы, скоростей генерации активных частиц и, как следствие, – к изменению скоростей инициируемых плазмой гетерогенных процессов. Такие «химические обратные связи» между инициируемыми плазмой гетерогенными реакциями и ее свойствами были

исследованы при действии плазмы в кислороде и воздухе на полимерные пленки и ткани [5-7]. Естественно ожидать, что обработка полимеров в плазме инертных газов при пониженном давлении тоже будет сопровождаться эффектами, обусловленными выделением газообразных продуктов. При обработке полиолефинов в плазме инертных газов в газовую фазу с максимальной скоростью выделяется водород, а в тонком модифицированном слое полимера накапливаются двойные связи и шивки. Наличие функциональных групп в макромолекулах обогащает состав продуктов: например, при обработке поливинилового спирта и полиакриловой кислоты в плазме аргона в масс-спектрах обнаруживались молекулы кислорода, монооксида углерода и воды [1]. Появление в газо-

вой фазе кислородсодержащих продуктов должно сильно сказываться на свойствах плазмы и на составе активных частиц. Более того, можно ожидать изменения самого характера модифицирования поверхности.

Цель данной работы – выяснение состава и скоростей выделения основных газообразных продуктов при действии плазмы пониженного давления в аргоне на материалы на основе полиарамиды и полиэтилентерефталата. Такие данные вместе с информацией о физических параметрах реагирующей плазмы необходимы для анализа механизмов образования активных частиц и их реакций с полимерами.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовали нити из арамидного волокна марки «Русар» (НПП «Гермотекс», Россия), арамидную пленку, изготовленную методом сухого формования из полимерного раствора «Русар», а также ткань торговой марки "SAATILENE 120.34" (Италия) из монофиламентных нитей из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Длина загружаемых в реактор арамидных нитей составляла в разных экспериментах 550 и 1100 см, площадь образцов полиэфирной ткани – 18, 37, 70 и 111 см<sup>2</sup>. Внутренняя площадь реактора в зоне горения разряда составляла 320 см<sup>2</sup>. Все эксперименты с тканью из волокон ПЭТФ проводились при температуре 341±2 К.

Обработку проводили в положительном столбе разряда постоянного тока, который возбуждали в цилиндрическом стеклянном реакторе диаметром 3 см в потоке аргона при давлении  $p = 30\text{--}300$  Па и токе  $i = 20\text{--}110$  мА, скорость потока газа через реактор составляла 30 см/с. Спектры излучения плазмы регистрировали спектрофотометром AvaSpec-2048FT-2-SPU. Излучение собиралось из осевой зоны положительного столба разряда со всей его длины. Состав газовой фазы анализировали с использованием масс-спектрометра ИПДО-2А, измерительную систему которого калибровали путем напуска в реактор чистых газов. Скорость убыли массы полимеров находили по результатам периодического взвешивания образцов на аналитических весах, а скорости выделения газообразных продуктов рассчитывали из результатов масс-спектральных измерений по методике, изложенной в [8].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Воздействие плазмы аргона на арамидные материалы и на ткань из ПЭТФ сопровождается

частичной деструкцией полимеров и уменьшением массы образцов. В исследованном диапазоне параметров разряда значения скорости убыли массы, отнесенные к единице площади обрабатываемого материала, составляют  $8 \cdot 10^{-9}\text{--}6 \cdot 10^{-8}$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> для арамидной пленки и  $(3,4\text{--}7,8) \cdot 10^{-8}$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> для ткани из полиэтилентерефталата. Скорости убыли массы уменьшаются с увеличением площади образца (рис. 1). Аналогичные зависимости были получены ранее при обработке пленки и ткани из полиэтилентерефталата в плазме кислорода или воздуха [6], но скорости травления были примерно в 10 раз выше. Изменение скорости с ростом степени загрузки реактора материалом авторы работ [6, 7] связывают с влиянием газообразных продуктов гетерогенных реакций на свойства плазмы и на скорости генерации активных частиц, реагирующих с полимером.

Необходимо отметить также, что при обработке в плазме аргона нескольких образцов ткани из полиэтилентерефталата (с большой суммарной площадью) наблюдается зависимость скорости убыли массы от координаты, направленной вдоль потока газа в реакторе: скорость травления максимальна для образцов, расположенных ниже по потоку. Этот факт указывает на неоднородность свойств плазмы и потоков (возможно, и состава) активных частиц на поверхность обрабатываемого материала.

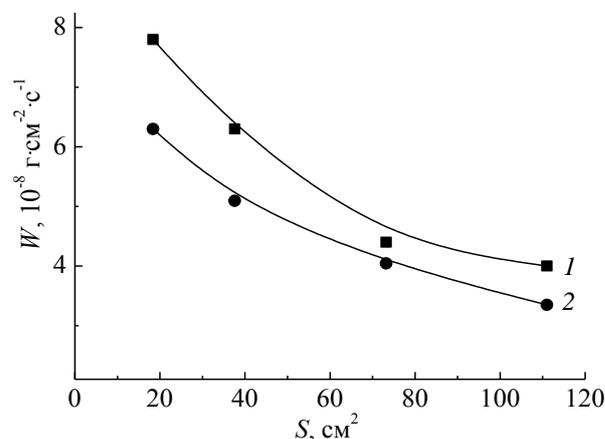


Рис. 1. Зависимость скорости убыли массы полиэфирной ткани от площади образца при токе разряда 80 мА и давлении 50 (1) и 200 Па (2)

Fig. 1. Mass lost rate of PET fabric versus sample square at the discharge current of 80 mA and pressure 50 (1) and 200 Pa (2)

Масс-спектры газовой фазы и спектры излучения плазмы показали наличие примесей O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO и N<sub>2</sub> в плазме технического аргона даже в отсутствие полимера в реакторе. Эти примеси

обусловлены как чистотой исходного газа, так и процессами десорбции со стенок реактора.

Наиболее интенсивные линии и полосы излучения, зарегистрированные при обработке полимеров, представлены в табл. 1, в последней колонке даны пороговые энергии возбуждения ( $\epsilon_{th}$ ). Зависимости интенсивностей полос OH ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ,  $\Delta V = 1$ ), CO ( $b^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ,  $\Delta V = 1$ ) и линии излучения атомов водорода ( $H_\alpha$ ,  $\lambda = 656,3$  нм, переход  $3p^3P \rightarrow 2p^2P^0$ ) от времени горения разряда при обработке арамидных волокон и ткани из ПЭТФ аналогичны: интенсивности увеличиваются и выходят на стационарные значения за 30–100 с после возбуждения разряда (рис. 2). В отсутствие полимеров в реакторе интенсивности этих полос, как и линии  $H_\alpha$ , ниже и уменьшаются со временем, указывая на снижение количества примесей в газовой фазе.

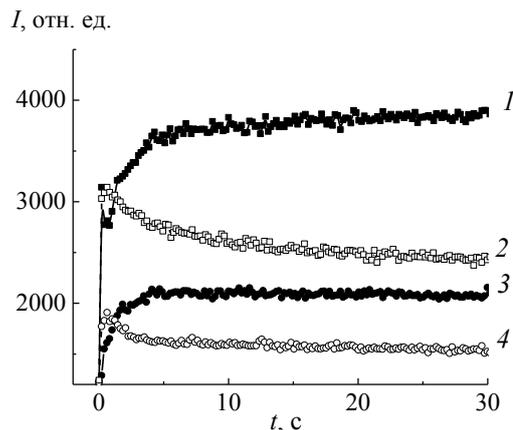
Таблица 1

Наиболее интенсивные линии и полосы излучения, регистрируемые при обработке полимеров в плазме аргона

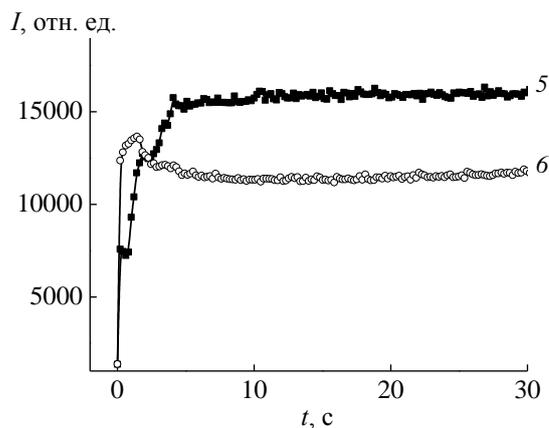
Table 1. The most intensive emission lines and bands observed in argon plasma at the treatment of polymers

Излучающий компонент	$\lambda$ , нм	Переход	$\epsilon_{th}$ , эВ
H	656,3	$3p^3P \rightarrow 2p^2P^0$	12,09
O	777,2	$3p^5P \rightarrow 3s^5S^0$	10,74
	844,6	$3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$	10,99
OH	306	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ , $\Delta V=0$	~ 4,1
	281	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ , $\Delta V=1$	
N <sub>2</sub>	295 – 457	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	11,03
	478 – 800	$B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_g^+$	7,40
NO	204 – 271	$A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ , $\Delta V=0$	5,70
CO	519,8	$b^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ , $\Delta V=2$	10,70
	483,5	$b^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ , $\Delta V=1$	
Ar	912,3	$4p^3S_1 \rightarrow 4s^3P_2$	12,91
	811,5	$4p^3D_3 \rightarrow 4s^3P_2$	13,08
	842,5	$4p^3D_2 \rightarrow 4s^3P_1$	13,09
	772,6	$4p^3D_1 \rightarrow 4s^3P_0$	13,15
	763,7	$4p^1D_2 \rightarrow 4s^3P_2$	13,17
	852,1	$4p^1P_1 \rightarrow 4s^1P_1$	13,28
	738,4	$4p^3P_2 \rightarrow 4s^3P_1$	13,30
	826,5	$4p^3P_1 \rightarrow 4s^1P_1$	13,33
	750,4	$4p^1S_0 \rightarrow 4s^1P_1$	13,48

Необходимо отметить также, что при наличии полимерного образца в реакторе сразу же после возбуждения разряда уменьшается отношение интенсивности линии излучения атомов O ( $\lambda = 844,6$  нм,  $3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$ ) к интенсивности линии Ar ( $\lambda = 811,5$  нм,  $4p^3D_3 \rightarrow 4s^3P_2$ ). На рис. 3 в качестве примера показано изменение относительной интенсивности линии атомарного кислорода при



а



б

Рис. 2. Интенсивности полос излучения OH (1, 2), CO (3, 4), и линии H (5, 6) в зависимости от времени после возбуждения разряда в аргене при  $p=100$  Па,  $i=50$  мА: 1, 3, 5 – при обработке арамидных волокон; 2, 4, 6 – без образца полимера в реакторе Fig. 2. Intensities of OH (1, 2), CO (3, 4) bands and H (5, 6) lines versus time after discharge starting at  $p=100$  Pa,  $i=50$  mA. 1, 3, 5 – at the treatment of PA yarn; 2, 4, 6 – without polymer sample in reactor

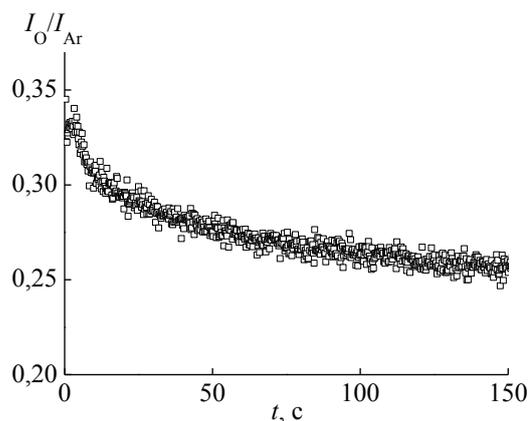


Рис. 3. Отношение интенсивности линии O ( $3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$ ) к интенсивности линии Ar ( $4p^3D_3 \rightarrow 4s^3P_2$ ) в зависимости от времени после возбуждения разряда при  $p=100$  Па,  $i=50$  мА Fig. 3. Ratio of the line intensities for O ( $3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$ ) and Ar ( $4p^3D_3 \rightarrow 4s^3P_2$ ) versus time after discharge starting at  $p=100$  Pa,  $i=50$  mA

обработке ткани из полиэтилентерефталата. Наблюдаемое изменение интенсивности может быть связано с расходом кислорода в реакциях с полимером, однако нельзя исключить и изменение условий возбуждения излучающих состояний или их столкновительного тушения.

Согласно результатам масс-спектральных измерений, основными стабильными газообразными продуктами воздействия плазмы аргона на пленку и волокно из полиарамида, а также на ткань из полиэтилентерефталата являются молекулы водорода, воды и монооксида углерода. При обработке арамидных материалов в масс-спектрах регистрируются также молекулы азота, атомы которого входят в состав элементарного звена полимера. Скорости выделения газообразных продуктов в зависимости от давления представлены на рис. 4 (скорость убыли массы волокон отнесена к единице длины образца, а для пленки и ткани – к единице площади). При обработке как ткани на основе ПЭТФ, так и волокон или пленки из полиарамида увеличение давления аргона ведет к росту скоростей выделения молекул  $H_2$  и  $CO$ . Скорости образования молекул воды и характер их изменения с давлением аргона зависят от площади обрабатываемого материала: при относительно малой площади образца ткани из ПЭТФ ( $S = 18 \text{ см}^2$ ) скорость уменьшается с ростом давления, но при большей степени загрузки реактора тканью ( $S = 70 \text{ см}^2$ ) значения скорости ниже и проходят с ростом давления через слабо выраженный максимум. Отметим, что изменение вида зависимостей скоростей выделения газообразных продуктов от давления с увеличением площади обрабатываемого материала наблюдали и при окислительной деструкции пленки полиимида в плазме кислорода [5], а также ткани из волокон ПЭТФ в плазме воздуха [9]. Естественно предположить, что и в плазме аргона изменение состава газовой фазы в результате выделения продуктов деструкции сказывается на скоростях генерации активных частиц и на кинетике гетерогенных реакций.

Основными активными агентами плазмы чистого аргона, способными инициировать деструкцию и модифицирование полимеров, являются кванты УФ излучения с длинами волн 104,8 и 106,7 нм, обусловленные излучательными переходами  $Ar(4s^1P_1) \rightarrow hv + Ar$  и  $Ar(4s^3P_1) \rightarrow hv + Ar$ , метастабильные возбужденные атомы аргона, которые дезактивируются на поверхности, и положительные ионы. Оценки плотностей потоков

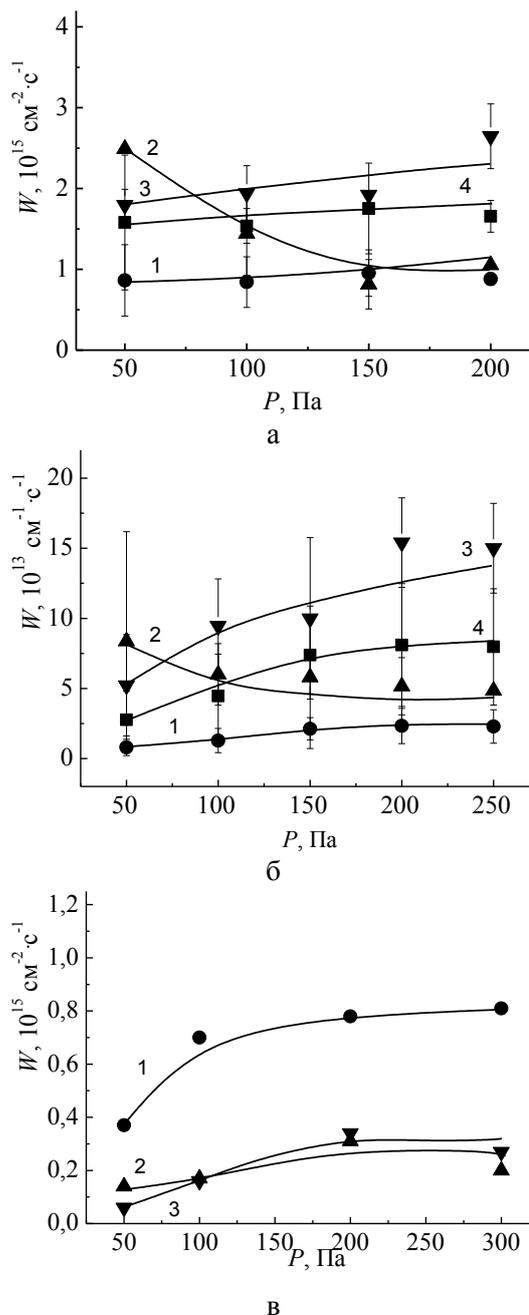


Рис. 4. Зависимость скорости выделения газообразных продуктов от давления при обработке арамидной пленки (а), волокна (б) и ткани из ПЭТФ (в) в плазме аргона: 1 –  $CO$ , 2 –  $H_2O$ , 3 –  $H_2$ , 4 –  $N_2$ . Ток разряда 50 мА (а, б) и 80 мА (в)  
Fig. 4. Evolution rates of gas products versus pressure at the treatment of aramide film (a), aramide fiber (б) and PET fabric (в) in argon plasma: 1 –  $CO$ , 2 –  $H_2O$ , 3 –  $H_2$ , 4 –  $N_2$ . Discharge current -50 mA (a, б) and 80 mA (в)

этих активных частиц на стенку реактора были выполнены в работе [10] с использованием кинетической модели процессов [11] и экспериментальных данных о напряженности электрического поля в плазме и температуре газа. При расчетах не учитывали процессы с участием молекул – про-

дуктов гетерогенных реакций. Было найдено, что плотности потоков УФ-квантов на стенку реактора составляют  $\sim 6,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , а метастабильных атомов Ar  $\sim 2,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , то есть они могут обеспечить наблюдаемые скорости образования газообразных продуктов, в то время как экспериментально найденные плотности потока положительных ионов на стенку примерно на два порядка ниже.

В табл. 2 приведены найденные на основе масс-спектральных измерений мольные доли продуктов деструкции полиэтилентерефталата в плазме аргона при токе разряда 80 мА и разных степенях загрузки реактора полимером, а на рис. 5 – суммарная мольная доля продуктов ( $\text{H}_2$ , CO и  $\text{H}_2\text{O}$ ) в зависимости от давления. Суммарная мольная доля продуктов уменьшается с увеличением давления газа, но увеличивается с ростом площади обрабатываемого полимера при фиксированном давлении.

Таблица 2

**Мольные доли основных компонентов газовой фазы при обработке ткани из ПЭТФ в плазме аргона**  
**Table 2. Mole fractions of the main components in a gas phase at the treatment of PET fabric in argon plasma**

P, Па	Ar	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
	Разряд в аргоне без образца полимера				
50	0,970	0,003	0,003	0,020	0,003
100	0,987	0,001	0,002	0,008	0,002
200	0,994	0,002	0,001	0,003	0,001
300	0,996	0,001	0,001	0,002	0,001
Площадь образца S = 18 см <sup>2</sup>					
50	0,996	-	0,010	0,012	0,012
100	0,987	-	0,003	0,005	0,005
200	0,989	-	0,004	0,001	0,006
300	0,994	-	0,010	0,012	0,012
Площадь образца S = 36 см <sup>2</sup>					
50	0,958	-	0,022	0,013	0,007
100	0,973	-	0,013	0,014	-
200	0,978	-	0,010	0,003	0,009
300	0,981	-	0,008	-	0,011
Площадь образца S = 70 см <sup>2</sup>					
50	0,972	-	0,018	0,007	0,003
100	0,974	-	0,018	0,004	0,004
200	0,982	-	0,010	0,004	0,004
300	0,989	-	0,007	0,002	0,002
Площадь образца S = 110 см <sup>2</sup>					
50	0,954	-	0,031	-	0,015
100	0,950	-	0,030	0,004	0,016
200	0,961	-	0,018	0,009	0,012
300	0,975	-	0,015	-	0,010

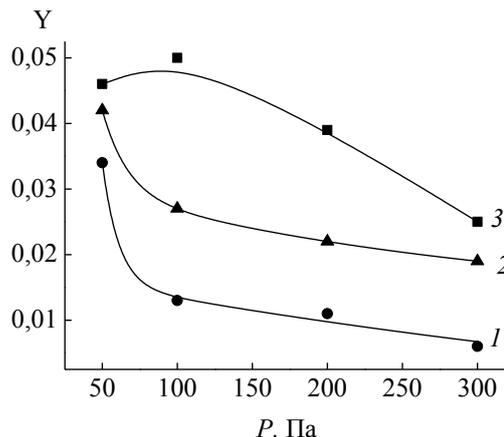


Рис. 5. Сумма мольных долей CO,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  в зависимости от давления при обработке образцов ткани ПЭТФ площадью 18 см<sup>2</sup> (1), 36 см<sup>2</sup> (2) и 110 см<sup>2</sup> (3)

Fig. 5. Sum of CO,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2$  mole fractions versus pressure at the treatment of PET fabric samples with the square of 18 cm<sup>2</sup> (1), 36 cm<sup>2</sup> (2) and 110 cm<sup>2</sup> (3)

Таким образом, полученные данные показывают, что в результате выделения газообразных продуктов деструкции обработка полимеров происходит в плазме смеси инертного газа с молекулярными газами, при этом состав смеси зависит не только от параметров разряда, но и от площади обрабатываемого материала. Диссоциация и возбуждение молекулярных продуктов гетерогенных реакций изменяют состав активных частиц плазмы, способных реагировать с полимером. В частности, спектры излучения указывают на наличие в плазме атомов кислорода, водорода и радикалов OH. Эксперименты показали также, что изменение состава газовой фазы из-за выделения продуктов гетерогенных реакций влияет на физические характеристики плазмы: температуру газа, напряженность электрического поля, функцию распределения электронов по энергиям [12]. Вследствие этого должны изменяться коэффициенты скоростей и скорости процессов с участием электронов, а также заселенности возбужденных состояний атомов аргона и потоки квантов УФ-излучения на поверхность обрабатываемого материала. Анализ механизмов влияния гетерогенных реакций на генерацию активных частиц плазмы требует принимать во внимание процессы с участием продуктов деструкции полимеров и составляет задачу дальнейших исследований.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Ивановской области в рамках научного проекта № 15-42-03124-р-центр-а.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. 2004. 496 с.
2. Morent R., De Geyter N., Verschuren J., De Clerck K., Leys C. Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surf. Coat. Technol.* 2008. V. 202. N 14. P. 3427.
3. Гильман А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов. *Химия высоких энергий*. 2003. Т. 37. № 1. С. 20;
4. Khulbe K.C., Feng C., Matsuura T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. *J. Appl. Polymer Sci.* 2010. V. 115. N 2. P. 855.
5. Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В. Влияние химически реагирующих граничных поверхностей на окислительную деструкцию полиимида в неравновесной плазме. *Химия высоких энергий*. 1995. Т. 29. № 1. С. 60.
6. Титов В.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. Физико-химические процессы в системе неравновесная плазма-полимер. *Химия высоких энергий*. 2009. Т. 43. № 3. С. 218.
7. Смирнов С.А., Титов В.А., Рыбкин В.В. Влияние внешних факторов на параметры низкотемпературной плазмы при обработке в ней полимерных материалов. *Рос. хим. ж.* 2013. Т. LVII. № 3. С. 52.
8. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Иванов А.Н. Кинетические закономерности начальных стадий взаимодействия плазмы кислорода с поверхностью полиимида Kapton-H. *Химия высоких энергий*. 1999. Т. 33. № 6. С. 463.
9. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Титов В.А., Иванов А.Н. Влияние структуры текстильных материалов на скорость их травления в плазме кислорода. *Химия высоких энергий*. 2000. Т. 34. № 6. С. 456-459.
10. Джабаи К.А., Шикова Т.Г., Титов В.А., Ларина Ю.Н. Процессы модификации и деструкции арамидной пленки в неравновесной плазме кислорода и аргона. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 6. С. 58-63.
11. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Иванов А.Н., Титов В.А. Моделирование процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме разряда постоянного тока в смеси аргон-кислород. *Теплофизика высоких температур*. 2007. Т. 45. № 3. С. 333.
12. Titov V.A., Smirnov S.A., Shikova T.G., Ovtsyn A.A., Kadnikov D.V. // VIII International Conference "Plasma Physics and Plasma Technology" (PPPT-8). Minsk, Belarus. September 14 – 18, 2015. Contributed Papers. Minsk: Kovcheg. 2015. V. 2. P. 369.

REFERENCES

1. Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maximov A.I. Vacuum-Plasma and Plasma-Solution Modification of Polymer Materials. M.: Nauka. 2004. 496 p. (in Russian).
2. Morent R., De Geyter N., Verschuren J., De Clerck K., Leys C. Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surf. Coat. Technol.* 2008. V. 202. N 14. P. 3427.
3. Gilman A.B. Low-Temperature Plasma Treatment as an Effective Method for Surface Modification of Polymeric Materials. *High Energy Chemistry*. 2003. V. 37. N 1. P. 17.
4. Khulbe K.C., Feng C., Matsuura T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. *J. Appl. Polymer Sci.* 2010. V. 115. N 2. P. 855.
5. Maximov A.I., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V. // *High Energy Chemistry*. 1995. V. 29. N 1. P. 56.
6. Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A. Physicochemical Processes in the Nonequilibrium Plasma-Polymer System. *High Energy Chemistry*. 2009. V. 43. N 3. P. 172-180.
7. Smirnov S.A., Titov V.A., Rybkin V.V. Influence of Heterogeneous Physicochemical Processes on the Parameters of Low-Temperature Plasma. *Rus. J. General Chemistry*. 2015. V. 85. N 5. P. 1260.
8. Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A., Titov V.A., Ivanov A.N. Kinetic Features for the Initial Stages of Interaction of Oxygen Plasma with the Kapton H Polyimide Surface. *High Energy Chemistry*. 1999. V. 33. N 6. P. 409.
9. Kuvaldina E.V., Rybkin V.V., Titov V.A., Ivanov A.N. Influence of the Texture of Woven Materials on Their Etching Rate in Oxygen Plasma. *High Energy Chemistry*. 2000. V. 34. N 6. P. 398.
10. Dzhbaai K.A., Shikova T.G., Titov V.A., Larina Yu.N. Modification and destruction of aramid film in non-equilibrium oxygen and argon plasmas. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 6. P. 58-63 (in Russian)
11. Smirnov S.A., Rybkin V.V., Ivanov A.N., Titov V.A. The Simulation of the Processes of Formation and Decay of Neutral Particles in DC Discharge Plasma in an Argon-Oxygen Mixture. *High Temperature*. 2007. V. 45. N 3. P. 291-297.
12. Titov V.A., Smirnov S.A., Shikova T.G., Ovtsyn A.A., Kadnikov D.V. // VIII International Conference "Plasma Physics and Plasma Technology" (PPPT-8). Minsk, Belarus. 14–18 September 2015. Contributed Papers. Minsk: Kovcheg. 2015. V. 2. P. 369.

Поступила в редакцию 24.10.2015  
Принята к опубликованию 19.12.2015

Received 24.10.2015  
Accepted 19.12.2015

**Для цитирования:**

Кошелев В.Н., Тонконогов Б.П., Килякова А.Ю., Алексанян К.Г., Мовсумзаде Э.М., Алексанян Д.Р., Гличева К.Р. Исследование влияния пигментов различного происхождения на антифрикционные свойства полимочевинных смазок. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 68–74.

**For citation:**

Koshelev V.N., Tonkonogov B.P., Kilyakova A.Yu., Aleksanyan K.G., Movsumzade E.M., Alexanyan D.R., Glicheva R.K. Study of effect of different origin pigments on frictional properties of polyurea greases. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 68–74.

УДК 665.765+621.891

**В.Н. Кошелев, Б.П. Тонконогов, А.Ю. Килякова, К.Г. Алексанян, Э.М. Мовсумзаде,  
Д.Р. Алексанян, К.Р. Гличева**

Владимир Николаевич Кошелев, Карине Гришаи Алексанян (✉), Давид Робертович Алексанян, Каролина Рачиковна Гличева

Кафедра органической химии и химии нефти, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский проспект, 65, стр 1, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: koshelev.v@gubkin.ru, alkarine@mail.ru (✉), david\_alex92@mail.ru, caroline1995@mail.ru

Борис Петрович Тонконогов, Анастасия Юрьевна Килякова

Кафедра химии и технологии смазочных материалов и химмотологии, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский проспект, 65, стр 1, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: tonkonogov.b@gubkin.ru, anakil@yandex.ru

Эльдар Мирсомедович Мовсумзаде

Кафедра общей и аналитической химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450062

E-mail: Eldarimm@yahoo.com

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПИГМЕНТОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМОЧЕВИННЫХ СМАЗОК**

*В связи с развитием техники и технологий, унификацией и импортозамещением, важнейшей задачей для России является решение проблемы разработки и внедрения высококачественных современных отечественных пластичных смазок. Наиболее подходящими в этом плане являются смазки с загустителем из производных мочевины — органических соединений, содержащих в составе молекул одну или несколько карбамидных (мочевинных, уреатных) групп. В последние годы производство этих смазок все больше привлекает внимание специалистов, т.к. они обладают уникальными эксплуатационными свойствами: сочетание высокой гидролитической и химической устойчивости, работоспособность в широком температурном диапазоне, отсутствие термоупрочнения, сохранение своих свойств при больших скоростях и удельных нагрузках, в контакте с неблагоприятными средами и т.д. Нами получены смазки на основе полимочевины с добавлением пигмента. Синтезированные пигменты имеют разную структуру и относятся к разным классам соединений. Нами проведен поиск наиболее оптимальных структур и концентраций пигментов в структуре полимочевинной смазки.*

**Ключевые слова:** полимочевина, полимочевинные загустители, диизоцианаты, пигменты

**V.N. Koshelev, B.P. Tonkonogov, A.Yu. Kilyakova, K.G. Aleksanyan, E.M. Movsumzade,  
D.R. Alexanyan, K.R. Glicheva**

Vladimir N. Koshelev, Karine G. Aleksanyan (✉), David R. Aleksanyan, Karolina R. Glicheva  
Department of Organic Chemistry and Petroleum Chemistry, Gubkin State University of Oil and Gas (National Research University), Leninskiy ave., 65, bld. 1, Moscow, 119991, Russia  
E-mail: koshelev.v@gubkin.ru, alkarine@mail.ru (✉), david\_alex92@mail.ru, caroline1995@mail.ru

Boris P. Tonkonogov, Anastasia Yu. Kilyakova  
Department of Chemistry and Technology of Lubricants and Chemmotology, Gubkin State University of Oil and Gas (National Research University), Leninsky ave., 65, bld. 1, Moscow, 119991, Russia  
E-mail: tonkonogov.b@gubkin.ru, anakil@yandex.ru

Eldar M. Movsumzade  
Department of General and Analytical Chemistry. Ufa State Oil Technical University, Kosmonavtov str., 1, Ufa, 450062, Republic of Bashkortostan, Russia  
E-mail: Eldarimm@yahoo.com

### **STUDY OF EFFECT OF DIFFERENT ORIGIN PIGMENTS ON FRICTIONAL PROPERTIES OF POLYUREA GREASES**

*In connection with development of techniques and technologies and unification and substitution the most important task for Russia is to solve the problem of development and introduction of modern high-quality domestic greases. The most suitable in this respect is greases with the urea derivatives thickener — organic compounds containing in molecules one or more urea (urea, wreath) groups. In recent years, the production of these lubricants attracts increased attention of specialists, because they have unique exploitation characteristics: the combination of high-hydrolytic and chemical resistance, operability in a wide temperature range, thermo-strengthening lack, retention its properties at high speeds and specific loads, in contact with adverse environments, etc. We received greases based on poly urea with the addition of pigment. The synthesized pigments have different structure and belong to different classes of compounds. We conducted a search for the most optimal structures and concentrations of pigments which are included in the poly urea grease.*

**Key words:** poly urea, poly urea thickeners, diisocyanates, pigments

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Полимоочевинные смазки считаются перспективными смазочными материалами для использования в современной технике в качестве многофункциональных и универсальных смазок. Кроме этого, полимоочевинные смазки отличаются заметно повышенным ресурсом работы в подшипниках качения в сравнении с многоцелевыми смазками, сваренными на мыльных загустителях. Использование полимоочевинных смазок часто выгоднее применения обычных многоцелевых — эффект достигается путем увеличения периодов до смены смазок, уменьшения простоев оборудования и увеличения его ресурса. Например, испытания подшипника по методу 6305 Grease Test Ring

(при осевой нагрузке 98Н и частоте вращения 10000 мин<sup>-1</sup>) показали, что продолжительность работы с полимоочевинной смазкой до поломки в десятки раз больше продолжительности работы с мыльными смазками на аналогичных дисперсионных средах. При этом полимоочевинные смазки даже на нефтяных маслах превосходят литиевые смазки на синтетических и полусинтетических основах [1].

По данным NLGI, полимоочевинные смазки в настоящее время составляют около 4% от общего мирового производства, в то время как в Северной Америке этот показатель приблизился к 6%. Самыми популярными они являются в Японии, где составляют около 25% производства, и их доля непрерывно растет. В этой стране они уже вытесняют и литиевые, и комплексные литиевые

смазки [2]. В России же использование полимочевинных смазок отечественного производства с трудом приближается к 1% [3].

Известно, что пластичные смазки, содержащие в качестве загустителя полимочевину, обладают хорошей антиокислительной и механической стабильностью, устойчивостью к воде, к химически агрессивным средам, сохраняют смазывающие свойства при длительной работе при температурах от  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  [4].

Долговечность полимочевинных смазок в сравнении с мыльными обуславливается их беззольностью, тогда как в мыльных смазках металл, присутствующий в загустителе, может катализировать процессы окисления и тем самым уменьшать срок жизни смазки при высоких температурах. Причина хорошей работоспособности полимочевинных смазок при высоких температурах может объясняться свойством полимочевины упрочняться с увеличением температуры, тогда как мыльная основа смазки, как правило, с ростом температуры размягчается. Это уникальное свойство может увеличить срок жизни подшипника.

Еще одним важным преимуществом над мыльными смазками является тот факт, что в молекулярной структуре полимочевинных смазок преобладают водородные связи, в то время как в мыльных смазках образование связей обусловлено более слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Это обеспечивает полимочевинным смазкам лучшую стабильность структуры при повышенных температурах.

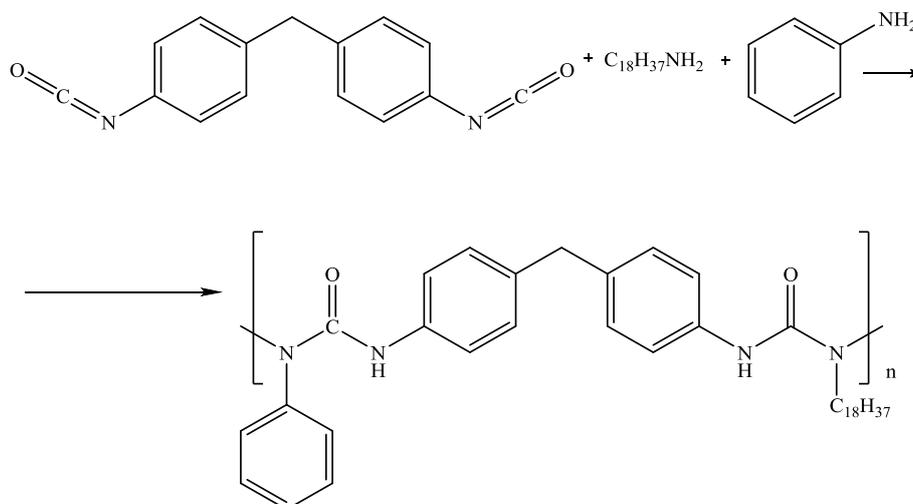
Однако без добавок (присадок и наполнителей) полимочевинные смазки обладают недостаточно высоким уровнем антифрикционных свойств.

Как известно [5], использование некоторых сочетаний органических загустителей позволяет улучшить отдельные характеристики смазок, обеспечивая требования, предъявляемые к их применению.

В данной работе для улучшения противозадирных и противоизносных свойств были изучены соединения на основе водонерастворимых пигментов. Пигменты добавлялись в процессе варки смазки вместе с загустителем.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В основе технологии приготовления полимочевинных смазок лежит следующая реакция:



Приготовление смазок состоит из нескольких стадий: растворение полиизоцианата в дисперсионной среде при  $80\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  и постоянном перемешивании в течение 10-15 мин, приготовление раствора аминов в масле при аналогичных условиях, проведение реакции полимеризации путем добавления раствора полиизоцианата в реакционную среду с аминами. Стабилизация структуры смазки осуществлялась в результате нагрева среды до  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживании при этой температуре в течение 15-20 мин при постоянном перемешивании. Перегрев смазки выше температуры

$150\text{ }^{\circ}\text{C}$  недопустим, т.к. при этом происходит разрушение структуры смазки. Дальнейшее охлаждение смазки происходило в тонком слое на протвине. Слой смазки при этом не должен превышать 5 мм. Охлаждение смазки происходило в течение 3-5 ч. Для повышения равномерности распределения загустителя в масле, коллоидной и механической стабильности, проводилась механическая обработка на ручном гомогенизаторе типа «мясорубки».

Механическое диспергирование твердого компонента загустителя реализовано с помощью специального оборудования – мельницы. Термо-

механическое диспергирование осуществлено при одновременном термическом и механическом воздействии, приводящем к растворению компонентов загустителя с образованием коллоидного раствора, на установке, которая состоит из электрического нагревателя, фарфорового стакана, перемешивающего устройства и термометра. Термическое воздействие определяется скоростью нагрева, температурой предельного нагрева смеси и временем выдерживания при данной температуре. Скорость нагрева поддерживается постоянной. Механическое воздействие – постоянное перемешивание смеси компонентов электромеханической мешалкой, оборудованной лопастями для перемешивания по всему объему в фарфоровом стакане, от начала нагрева до конца выдерживания. Термическое и механическое воздействие в совокупности определяются временем выдерживания смеси при предельной температуре.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе данных, полученных авторами ранее, можно сделать вывод, что чем больше концентрация загустителя, тем выше прочность и способность смазки удерживать масло. Кроме этого увеличивается температура каплепадения и повышается водостойкость образцов смазок. Но применение большего количества загустителя влечет за собой увеличение себестоимости продукта. Концентрация загустителя была выбрана 20 % масс.

В качестве дисперсионной среды было выбрано масло С-9. Структурный каркас смазок, полученных загущением нефтяных масел димочевинной, состоит из тонких переплетенных волокон. С увеличением в масле содержания полициклических углеводов создаются короткие волокна загустителя с небольшим отношением длины к диаметру, что и обуславливает ухудшение загущающей способности димочевины [2].

Необходимо отметить, что противозадирные и противоизносные свойства димочевинных смазок улучшаются с увеличением содержания в их дисперсионной среде полициклических ароматических углеводов (до 1% масс.). Однако, для всех приготовленных образцов полимочевинных смазок показатели диаметра пятна износа, критической нагрузки и нагрузки сваривания находятся на достаточно низком для антифрикционных смазок уровне (диаметр пятна износа более 0,8 мм, критическая нагрузка менее 74 кгс, нагрузка сваривания менее 141 кгс). В данной работе мы решили улучшить трибологические свойства смазок путем добавления различных пигментов в состав загустителя. На рисунке представле-

ны фото полученных смазок с использованием различных красителей.

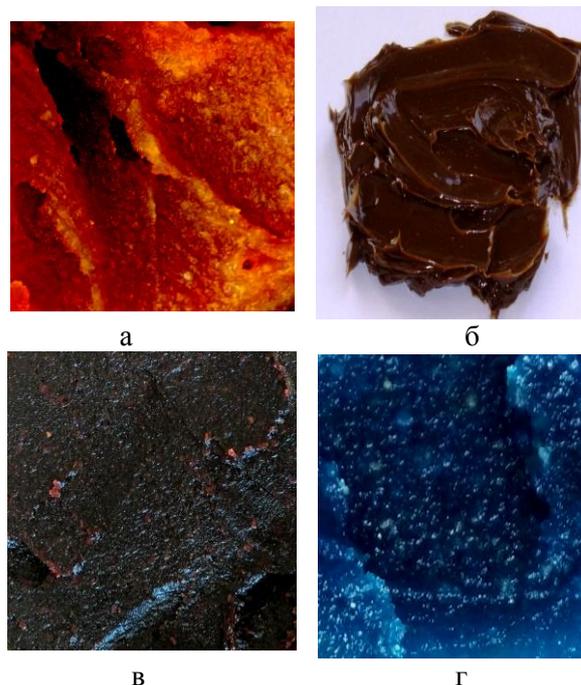
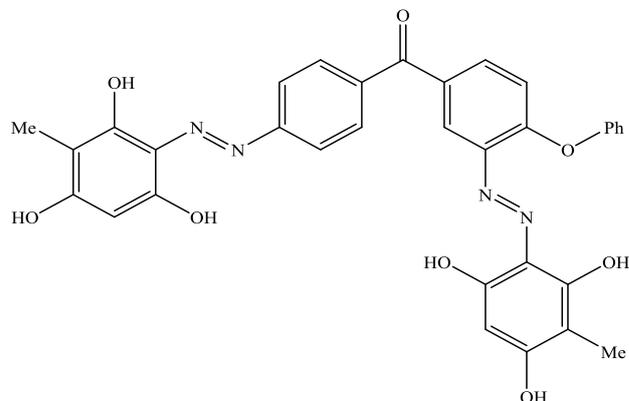


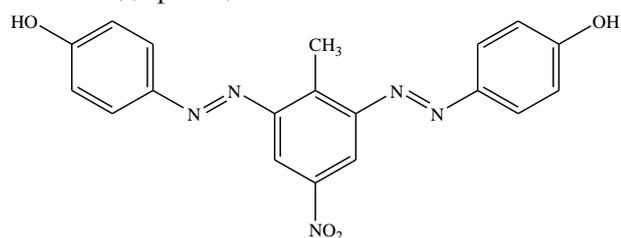
Рис. Полимочевинные смазки с различными пигментами: а – желтая, б – коричневая, в – красная, г – синяя  
Fig. Poly urea lubricants with different pigments: a – yellow, б – brown, в – red, г – blue

Водонерастворимый краситель, на основе которого была получена желтая смазка, был получен реакцией азосочетания 3,4-диамино-4-феноксифенона и метилфлороглуцина. Метилфлороглуцин является продуктом химической модификации тринитротолуола (ТНТ). Его химическая модификация – это поиск нового пути утилизации скопившегося тротила с истекшими сроками годности. До недавнего времени тротил утилизировали только взрыванием, тем самым наносили значительный урон экологии.



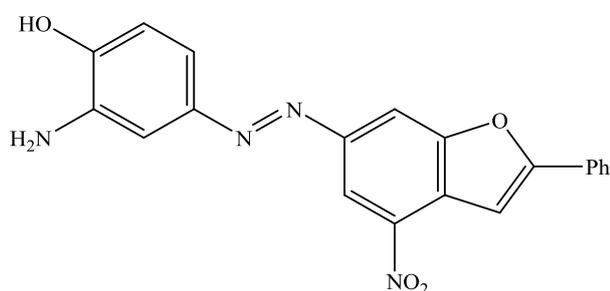
(4-фенокси-3-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил) diazo)(4-(2,4,6, тригидрокси-3-метилфенил) diazo) фенил) метанон  
(4-phenoxy-3-(2,4,6-trihydroxy-3-methylphenyl) diazo)(4-(2,4,6, trihydroxy-3-methylphenyl) diazo)phenyl) methanone

Коричневый пигмент был получен реакцией диазосочетания *o,o'*-диамино-*n*-нитротолуола, который является еще одним из продуктов химической модификации ТНТ.



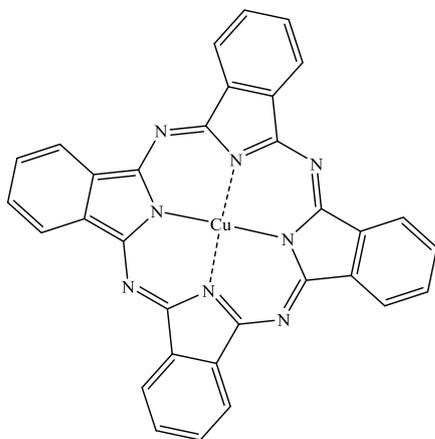
2,6-бис-((4-гидроксифенил)диазо)-4-нитротолуол  
2,6-bis-((4-hydroxyphenyl) diazo)-4-nitrotoluene

Пигмент красный синтезирован на основе химически модифицированного тринитротолуола.



6-(3-амино-4-гидроксифенил)диазо-4-нитро-2-фенил-бензофуран  
6-(3-amino-4-hydroxyphenyl) diazo-4-nitro-2-phenyl-benzofuran

Выбор синтеза четвертого пигмента, голубого фталоцианинового, был не случайным. Высокая химическая стойкость его обусловлена химическим строением. Молекулы фталоцианиновых пигментов состоят из четырех остатков изоиндола, которые образуют замкнутое 16-членное кольцо. Расположенный в центре молекулы атом меди, связанный ковалентными и координационными связями с атомами азота, оказывает стабилизирующее действие на всю молекулу:



Пигмент голубой фталоцианиновый  
Blue phthalocyanine pigment

Эксплуатационные свойства смазок с пигментами представлены в табл.1.

Таблица 1

Эксплуатационные свойства полимочевинных смазок  
Table 1. Running ability of poly urea lubricants

Показатель	Без пигмента	Красная	Синяя	Коричневая	Желтая
Коллоидная стабильность, % масс.	3,80	0,82	2,15	1,50	0,37
Пенетрация, мм <sup>-1</sup> [5]	205	162	198	196	196
Температура каплепадения, °С	220	214	220	220	220
Диаметр пятна износа, мм	0,70	0,68	0,71	0,70	1,00
Критическая нагрузка, кгс	75	84	84	80	80
Нагрузка сваривания, кгс	141	188	531	141	335
Испаряемость при 150 °С за 1ч, % масс.	2,0	1,4	1,3	1,9	1,5
Предел прочности при 20 °С, Па	280	280	240	240	280
Себестоимость за 1 кг, руб.	350	358	358	360	365

Из табл.1 видно, что добавление пигментов в количестве 1% масс. улучшает показатели критической нагрузки, нагрузки сваривания и коллоидной стабильности, при этом не ухудшая температуру каплепадения.

В настоящее время пигментные смазки применяют главным образом в узлах трения авиационных и ракетных механизмов и в некоторых приборах. Они рекомендуются также в качестве несменяемой смазки в труднодоступных узлах трения, т.к. наличие яркого цвета позволит применять данный продукт в условиях плохой видимости и в узлах трения, где загрузка смазочного материала представляет собой трудоемкий процесс. Антифрикционные пигментные смазки, применяемые в авиационной технике, используются для смазывания подшипников колес («Сапфир» ВНИИ НП -261, НК-50), для узлов трения с повышенной нагрузкой (ВНИИ НП-254, ЦИАТИМ-203), для узлов трения с повышенной температурой (ЦИАТИМ-221). В основном, во всех этих смазках в качестве дисперсионной среды используют смесь синтетиче-

ских масел и мыльные загустители. Кроме того, в их состав вводят антиокислительные и антифрикционные присадки и наполнители. По сравнению с ними смазки на основе полимочевины с добавлением пигментов дешевле, т.к. в качестве дисперсионной среды в них применяется нефтяное масло и не вводятся дополнительно присадки и наполнители. Сравнительная оценка эксплуатационных свойств смазок представлена в табл.2.

Из табл. 2 видно, что по основным эксплуатационным свойствам смазки на основе ком-

плексного загустителя (полимочевина и пигменты) не уступают, а по высокотемпературным свойствам и коллоидной стабильности значительно превосходят мыльные смазки на синтетических основах. Поскольку в предлагаемые нами смазки не добавляются ни присадки, ни наполнители для улучшения каких-либо эксплуатационных свойств, а их основу составляет нефтяное масло, то, соответственно, их себестоимость ниже, чем у представленных аналогов.

Таблица 2

Сравнительная оценка эксплуатационных свойств смазок  
Table 2. Comparative estimation of running ability of lubricants

	Для подшипников колес		Для узлов трения с повышенной нагрузкой		Для узлов трения с повышенной температурой	Полимочевина+ пигмент	
	Сапфир ТУ 38. 401341-81	НК-50 ГОСТ 5573-67	ВНИИ НП-286М ЭРА ТУ 38.101950	ЦИАТИМ-203 ГОСТ 8773-73	ЦИАТИМ-221 ГОСТ 9433-80	Синяя	Коричневая
Состав: жидкая основа  загуститель  добавки	Смесь синтети- ческих масел  Стеарат кальция Антиокси- данты	Масло МС-20  Натриевое мыло Коллоидный графит	Синтети- ческое масло  Стеарат лития Против зади- ра, коррозии, окисления	Трансфор- маторное масло Литиевое мыло Трифенилфос- фат	Синтетическое масло  Стеарат ацетат кальция Антиоксиданты	Масло С-9  Полимочевинный комплекс	
Температура каплепадения, °С, не ниже	250	200	180	160	200	220	220
Предел прочности при 20 °С, Па (не менее)	240	240	220	240	280	240	240
Пенетрация при 25 °С, мм·10 <sup>-1</sup> , в пределах	165-225	170-225	310-370	250-300	280-360	185	195
Коллоидная стабильность, % мас.	5	7	35	10	7	1,5	0,25
Испаряемость при 150 °С за 1 ч, % не более	2,0	2,4	2,6	2,0	2,4	1,3	1,9
Испытания на коррозию	Выдерживают, класс Ia						
Цвет	черно- зеленый	голубой	светло- желтый	коричневый	светло-желтый	коричневый	синий

### ВЫВОДЫ

Для обеспечения промышленности России высокоэффективными смазками и повышения их

качества до конкурентоспособного уровня необходимо значительно обновить существующий ассортимент смазок. Полимочевинные смазки должны выйти на одну из лидирующих позиций и по

объему, и по товарному ассортименту. Варьирование определенными технологическими параметрами полимочевинных смазок (температура, соотношение компонентов) позволяет получать продукты с заданными характеристиками – температурой каплепадения, механической стабильностью и оптимальным показателем цена-качество [6].

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Kemble A.** *Eurogrease*. 1998. P. 10-24.
2. **Kumar A., Humphreys S., Mallory B.** Robust Polyurea grease for wide range of Industrial applications. Presented on the 12th NLGI Lubricating grease conference on a theme Lubricating Greases Challenges Ahead. Hotel Cidade De Goa, January 28-30., 2010.
3. **Любинин И.А.** Состояние и перспективы производства пластичных смазок в России и за рубежом. *Наука и технология в промышленности*. 2011. № 3. С. 98-100
4. **Данилов А.М.** Пластичные смазки на полимочевинах. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ. 1995. 68 с.
5. **Ищук Ю.Л.** Технология пластичных смазок. Киев: Наук. Думка. 1996. 513 с.
6. **Любинин И.А., Железный И.В.** Состояние и перспективы производства высокоэффективных смазок в России и странах СНГ. *Трение и смазка в машинах и механизмах*. 2009. № 6. С. 39-44

## REFERENCES

1. **Kemble A.** *Eurogrease*. 1998. P. 10-24.
2. **Kumar A., Humphreys S., Mallory B.** Robust Polyurea grease for wide range of Industrial applications. Presented on the 12th NLGI Lubricating grease conference on a theme Lubricating Greases Challenges Ahead. Hotel Cidade De Goa, January 28-30., 2010.
3. **Lyubinin I.A.** A state and prospects of production of plastic greasings in Russia and abroad. *Science and technology in the industry*. 2011. N 3. P. 98-100 (in Russian).
4. **Danilov A.M.** Plastic greasings on polyureas. M.: TSNIITENEFTEKHIM. 1995. 68 p. (in Russian)
5. **Ishchuk Yu.L.** Technology of plastic greases. Kiev: Naukova Dumka. 1996. 513 p. (in Russian).
6. **Lyubinin I.A., Zheleznyiy I.V.** State and prospects of production of highly effective greases in Russia and the CIS countries. *Friction and greasing in machines and mechanisms*. 2009. N 6. P. 39-44 (in Russian).

*Поступила в редакцию 25.04.2016*

*Принята к опубликованию 17.06.2016*

*Received 25.04.2016*

*Accepted 17.06.2016*

**Для цитирования:**

Десятов А.В., Кручинина Н.Е., Ландырев А.М. Высокопроизводительные микропористые мембраны в технологиях очистки морской воды. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 75–79.

**For citation:**

Desyatov A.V., Kruchinina N.E., Landyrev A.M. High-performance microporous membranes in technologies of sea water purification. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 75–79.

УДК 628.161.2

**А.В. Десятов, Н.Е. Кручинина, А.М. Ландырев**

Андрей Викторович Десятов, Наталия Евгеньевна Кручинина, Алексей Михайлович Ландырев (✉)  
Кафедра промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва, Российская Федерация, 125047  
E-mail: e-avdesyatov@mail.ru, krutch@muctr.ru, alexey-land@bk.ru (✉)

**ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ  
ОЧИСТКИ МОРСКОЙ ВОДЫ**

*Проведены исследования процесса очистки морской воды с использованием микрофилтративных элементов рулонного типа на основе микропористых мембран с цилиндрическими порами размером 0,2 мкм на лабораторных и промышленных установках. Разработана технология предварительной обработки воды перед микрофилтрацией путем дозирования коагулянта для повышения удельной производительности микрофилтративных элементов и качества фильтрата. Определены показатели качества (цветность, мутность, общее содержание железа, индекс плотности осадка) очищенной с помощью микрофилтративных элементов воды с точки зрения требований к воде, поступающей на вход системы обратного осмоса. Применение технологии предварительной обработки воды с дозированием коагулянтов, прежде всего, позволяет повысить показатель удельной производительности микрофилтративных элементов в составе промышленных установок и понизить концентрацию коллоидных частиц, при этом снижается значение индекса плотности осадка воды, поступающей в обратноосмотическую систему.*

**Ключевые слова:** микропористая мембрана, цилиндрические поры, морская вода, коагуляция, очистка, рулонный фильтрующий элемент, обратный осмос

**A.V. Desyatov, N.E. Kruchinina, A.M. Landyrev**

Andrey V. Desyatov, Nataliya E. Kruchinina, Aleksey M. Landyrev (✉)  
Department of Industrial Ecology, D.I. Mendeleev Russian Chemical and Technological University, Miuskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia  
E-mail: E-avdesyatov@mail.ru, krutch@muctr.ru, alexey-land@bk.ru (✉)

## HIGH-PERFORMANCE MICROPOROUS MEMBRANES IN TECHNOLOGIES OF SEA WATER PURIFICATION

*Now the microfiltration are widely used for treatment of surface waters (sea, river) from the fine suspended solids, colloidal and organic compounds including their preparation for reverse osmosis desalination and for purification of waste and water processing at the creation of closed systems of water use. The process of water purification using microfiltration elements of roll type on the basis of micro porous membranes with cylindrical pores of 0.2 microns size at laboratory and industrial plants was studied. The technology for pretreatment of water prior to microfiltration by coagulant dosing to increase the specific productivity of microfiltration elements and the quality of the filtrate was proposed. The optimal dose of ferric chloride coagulant and the time of contact with water and water quality parameters (color, turbidity, total iron content, the index of density of sediment) were determined. The resulting indicators of the quality of the filtrate for water at input of the reverse osmosis systems were: the average value of the filtrate turbidity - 0.2 NTU, the average SDI15 value -3.5. The obtained high value of specific performance in working mode was 260 l / (m<sup>2</sup>·bar·h)( average value).*

**Key words:** microporous membrane, cylindrical pores, sea water, coagulation, purification, role type element, reverse osmosis

### ВВЕДЕНИЕ

Микрофильтрация в настоящее время широко используется для очистки поверхностных вод (морских, речных) от мелкодисперсных взвешенных веществ, коллоидных и органических соединений, в том числе для их подготовки к обратноосмотическому опреснению, а также для очистки сбросных и технологических вод при создании замкнутых систем водопотребления. При этом довольно часто для подготовки воды перед обратным осмосом используются микропористые мембраны с размером пор 0,1...0,2 мкм [1].

Расширение применения мембранных технологий связано с появлением новых типов мембран, обладающих повышенными расходными характеристиками, устойчивых к промывкам различными химическими растворами и позволяющих получать очищенную воду высокого качества. К одному из таких типов мембран относятся так называемые микропористые мембраны, которые получают путем химического травления полимерных пленок, предварительно обработанных пучками высокоэнергетических тяжелых ионов. Микропористые мембраны обладают рядом специфических особенностей, главными из которых являются форма пор, близкая к цилиндрической, и незначительное отклонение размера пор от номинального, что обеспечивает высокую селективность мембран. Малая толщина микропористой мембраны позволяет обеспечить высокую плот-

ность упаковки в микрофильтрационном элементе. Микропористые мембраны данного класса имеют однородную структуру, что позволяет проводить гидравлическую промывку обратным током по линии фильтрата. К недостаткам данного типа мембран относится их малая удельная пористость (порядка 10%).

Цель настоящего исследования – определить, позволяет ли использование рулонных фильтрующих элементов на базе микропористых мембран с номинальным размером пор 0,2 мкм производить очистку природных вод и, в частности, морской воды, до качества, удовлетворяющего требованиям к воде, поступающей на вход обратноосмотических систем.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание органических веществ в воде определяется показателем цветности, а взвешенных и коллоидных частиц – показателем мутности. Важным критерием оценки потенциального загрязнения коллоидными частицами поверхности мембраны является широко применяемый в технологиях очистки воды [2] показатель SDI (Silt Density Index, индекс плотности осадка). Показатель SDI определяется как отношение времени, за которое 500 мл исходной воды проходит при постоянном давлении через мембрану с размером поры 0,45 мкм в начале фильтрования, к времени, которое потребуется для фильтрования воды того же объема через 15 мин [3]. Оценку цветности

проводили согласно ГОСТ 3351-74. Мутность воды измеряли с помощью турбидиметра НАСН 2100Р.

Требования к воде, предъявляемые производителями обратноосмотических мембран, заключаются в следующем [4, 5]: температура 5–35 °С, водородный показатель рН 4-10, содержание железа (общего) < 0,1 мг/л, свободный активный хлор < <0,1 мг/л, содержание нефтепродуктов и СПАВ < <0,1 мг/л, SDI15 < 5, общее солесодержание до 45 г/л, мутность < 1 NTU, цветность < 3°.

Задачей экспериментов на лабораторной установке являлось определение показателей качества очищенной воды для последующего использования данных при разработке и испытаниях установки промышленного назначения. Схема лабораторной установки представлена на рис. 1. Исходная вода при помощи насоса Н1 под давлением подавалась на установку микрофльтрации (УМФ), где происходило отделение взвешенных и коллоидных частиц в растворе, при этом фильтрат поступал в емкость Б2. Гидравлические промывки осуществлялись при помощи насоса Н2, при этом фильтрат из емкости Б2 прокачивался под давлением в направлении, обратном фильтрованию, и сбрасывался.

Максимальное качество фильтрата по показателям мутности, цветности, общего содержания железа, SDI получено при работе микрофльтрационного элемента в следующем режиме: фильтроцикл 45 мин, трансмембранное давление при фильтрации 0,8-1 бар, гидравлическая промывка обратным током по линии фильтрата в течение 45 с при давлении 1,5 бар. Характеристики рулонного микрофльтрационного элемента: диаметр – 65 мм, длина – 500 мм, диаметр поры 0,2 мкм. Эксперимент проводился при очистке модельной морской воды со следующими параметрами: солесодержание 34 г/л, рН 7,5-8,5; температура 20 °С; цветность 40-60°; мутность 5-10 NTU; содержание общего железа 3,45 мг/л, свободного активного хлора < 0,1 мг/л, SDI<sub>15</sub> > 5.

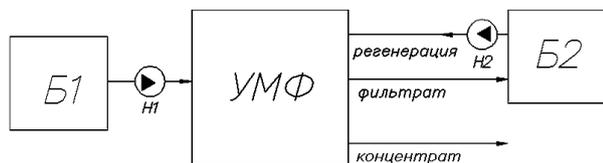


Рис. 1. Схема микрофльтрационной установки: Б1-емкость с исходной водой; Б2-емкость с фильтратом; Н1-насос подачи исходной воды; Н2-насос промывки микрофилтра, УМФ - установка микрофльтрации

Fig. 1. The sketch of microfiltration system: Б1 - container of initial water; Б2-container with filtrate; Н1-feed pump for raw water; Н2-pump of washing of the microfilter, УМФ - system of microfiltration

Содержание железа определялось фотометрическим методом согласно РД 52.24.358.2006 [9], солесодержание – при помощи TDS (total dissolved solids) – метра, содержание свободного активного хлора – согласно ГОСТ 18190-72 [10].

Показатели работы микрофльтрационного элемента представлены в таблице.

Таблица

Сравнение качества полученного фильтрата и требований к воде для систем обратного осмоса  
Table. Comparison of quality of the obtained filtrate and requirements to water for reverse osmosis systems

Параметр	Показатели фильтрата	Требования к воде
Температура, °С	20	5-35
рН	7,5-8,5	4-10
Солесодержание, мг/л	34000	< 45000
Содержание железа (общего), мг/л	0,09	< 0,1
Свободный активный хлор, мг/л	< 0,1	< 0,1
SDI <sub>15</sub>	> 5	< 5
Цветность, °	0	< 3
Мутность, NTU	0,3	< 1

Таким образом, вышеперечисленные параметры полученного фильтрата удовлетворяют требованиям, предъявляемым к воде, подаваемой в систему обратного осмоса, за исключением показателя SDI. Для снижения показателя SDI была предложена технология очистки с дополнительным применением коагулянтов. Применение данной технологии также позволило получать фильтрат более высокого качества и увеличить удельную производительность микрофльтрационного элемента [6].

По данной технологии в обрабатываемую воду перед подачей на микрофльтрационный элемент вводятся реагенты – коагулянты различного состава для укрупнения коллоидных частиц. При этом образуются флокулы – крупные хлопьевидные соединения. Для образования прочных и крупных флокул необходимо обеспечить длительное время контакта коагулянта с частицами, которое обычно составляет не менее 5 мин [7]. Образовавшиеся флокулы легко поддаются очистке при помощи микрофилтра.

Технология очистки с применением коагулянтов была реализована в промышленной микрофльтрационной установке при очистке морской воды. Микрофльтрационная установка состояла из четырех параллельно работающих корпусов (Ф1...Ф4), в каждом корпусе последова-

тельно соединены два фильтрующих элемента размерами  $D\ 380\ \text{мм}$ ,  $L\ 600\ \text{мм}$ , микропористая мембрана с размером поры  $0,2\ \text{мкм}$ . Схема установки представлена на рис. 2.

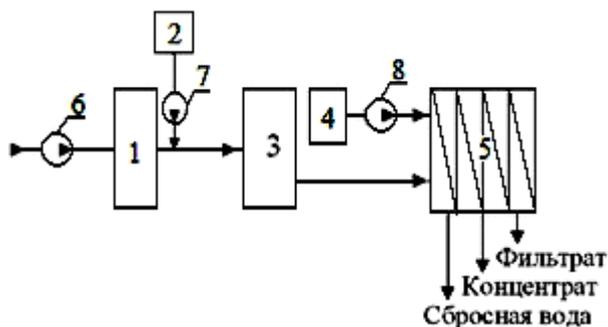


Рис. 2. Микрофильтрационная установка. Схема установки: 1 – промежуточная емкость, 2 – емкость с коагулянтом, 3 – дисковый фильтр, 4 – емкость промывной воды, 5 – фильтры Ф1...Ф4, 6 – насос подачи морской воды, 7 – насос-дозатор подачи коагулянта, 8 – насос подачи промывной воды  
Fig. 2. Microfiltration system. Set up sketch: 1 – intermediate tank, 2 – tank with coagulant, 3 – disk filter, 4 – vessel of washing water, 5 filters of Ф1...Ф4, 6 – feed pump of sea water, 7 – dosing pump of coagulant feed, 8 – feed pump of washing water

Принцип работы установки заключался в следующем: исходная морская вода насосом под давлением подавалась в напорную емкость 1, откуда самотеком поступала на дисковые фильтры 3, где происходила очистка от грубодисперсных примесей с размером частиц  $100\ \text{мкм}$ . Ввод коагулянта производился в трубопровод перед дисковым фильтром при помощи насоса-дозатора. Продолжительность взаимодействия воды с коагулянтом составила  $5\ \text{мин}$ . Продолжительность фильтрационного цикла  $30\ \text{мин}$ , выход фильтрата составлял около  $90\%$ . Гидравлические промывки обратным током осуществлялись каждые  $30\ \text{мин}$  в течение  $45\ \text{с}$ , транс-мембранное давление при фильтрации  $0,3\ \text{бар}$ , трансмембранное давление при промывке  $1,0\ \text{бар}$ .

За период испытаний установка работала около  $700\ \text{ч}$ . На рис. 3 представлена зависимость удельной производительности от времени работы. В течение первых  $100\ \text{ч}$  работы происходило стремительное падение удельной производительности – с  $2500\ \text{л}/(\text{м}^2\cdot\text{бар}\cdot\text{ч})$  до  $400\ \text{л}/(\text{м}^2\cdot\text{бар}\cdot\text{ч})$ . Выход на стабильный режим работы произошел в течение последующих  $50\ \text{ч}$ . Усредненное значение удельной производительности в период стабильной работы (с  $150$  до  $700\ \text{ч}$ ) составило  $260\ \text{л}/(\text{м}^2\cdot\text{бар}\cdot\text{ч})$ . Здесь и далее все данные указаны в расчете на площадь микропористой мембраны в составе микрофильтрационного элемента.

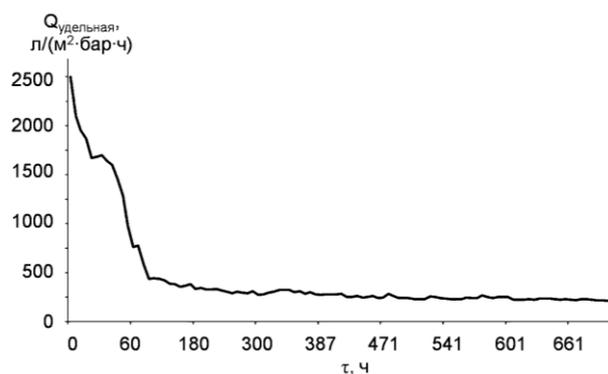


Рис. 3. Зависимость удельной производительности ( $Q_{уд.}$ ) от времени работы ( $t$ )  
Fig. 3. The dependence of the specific productivity ( $Q_{sp.}$ ) on the operation time ( $t$ )

Мутность исходной воды составила  $5\text{--}30\ \text{NTU}$ . Мутность фильтрата в условиях стабильной работы варьировалась от  $0,08$  до  $0,4\ \text{NTU}$ , средняя величина  $0,24\ \text{NTU}$ . Диапазон изменения величины  $SDI_{15}$  от  $1,6$  до  $5,0$ , среднее значение  $3,5$ .

Основное влияние на показатели процесса фильтрации оказывают трансмембранное давление при фильтрации и оптимальные условия коагуляции. В качестве коагулянта было выбрано хлорное железо, использование которого позволяет получить фильтрат более высокого качества и увеличить удельную производительность микрофильтрационного элемента в сравнении с использованием прочих реагентов.

Влияние дозы коагулянта на качество фильтрата можно оценить из нижеперечисленных результатов. Были проверены дозы хлорного железа  $0,10$ ;  $0,18$ ;  $0,25$  и  $0,45\ \text{мг/л}$  в пересчете на  $\text{Fe}^{3+}$ . Использование доз коагулянта  $0,10\text{--}0,25\ \text{мг Fe}^{3+}/\text{л}$  привело к низкому качеству фильтрата (мутность выше  $0,5\ \text{NTU}$ ,  $SDI_{15}$  в диапазоне  $4\text{--}5$ ). Переход к дозе  $0,45\ \text{мг Fe}^{3+}/\text{л}$  обеспечил стабильно высокое качество фильтрата (мутность  $<0,3\ \text{NTU}$ ,  $SDI_{15}$  в диапазоне  $1,2\text{--}5,0$ ) без изменения остальных параметров процесса. Очень важно, что выбранная доза коагулянта не менялась при изменении мутности исходной воды в широком диапазоне – до  $30\ \text{NTU}$ , что, тем не менее, заметного влияния на качество фильтрата не оказало. Следовательно, дозу  $0,45\ \text{мг Fe}^{3+}/\text{л}$  можно считать оптимальной для очистки морской воды данного состава в диапазоне температур от  $20$  до  $35\ ^\circ\text{C}$ .

Полученные показатели качества фильтрата удовлетворяют требованиям к воде, поступающей на вход обратноосмотических систем: среднее значение мутности фильтрата  $0,2\ \text{NTU}$ , среднее значение  $SDI_{15}$   $3,5$ . Стабильное качество фильтрата обеспечивается в широком диапазоне

изменения качества исходной воды:  $SDI_{15} > 10$ , мутность 5–30 NTU. Получено высокое значение удельной производительности в рабочем режиме: среднее значение 260 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч). Этот показатель превышает уровень мировых аналогов. Например, в представленных характеристиках УФ модуля Kristal фирмы Hyflux с полволоконной мембраной K600 ETi-55/32 удельная производительность составляет 50–80 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч) [8].

#### ВЫВОДЫ

Использование рулонных микрофильтрационных элементов на основе микропористых мембран с номинальным размером пор 0,2 мкм позволяет получать фильтрат высокого качества, удовлетворяющий требованиям к воде, поступающей на вход систем обратного осмоса по показателям мутности ( $< 1$  NTU), цветности ( $< 3^\circ$ ), общего содержания железа ( $< 0,1$  мг/л) и индекса плотности осадка ( $SDI_{15} < 5$ ). При этом долговременность работы микрофильтров подтверждена натурными испытаниями при очистке морской воды с

исходной мутностью в диапазоне 5–30 NTU и показателем  $SDI_{15} > 10$ . При работе установки в течение 700 ч удельная производительность оставалась на постоянном уровне 260 л/(ч·м<sup>2</sup>·бар), что выше показателей мировых аналогов.

Полученные показатели качества очистки позволяют использовать рулонные микрофильтрационные элементы на основе микропористых мембран для предварительной очистки воды перед системами обратного осмоса и обеспечить их долговременную работу.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 гг.» по Соглашению № 14.577.21.0122 от 20 октября 2014 г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0122.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Carroll T., King S., Gray S.R., Bolto B.A., Booker N.A. *Wat. Res.* 2000. V. 34. N 11. P. 2861–2868.
2. Wang L.K., Chen J.P., Hung Y.T., Shammam N.K. *Membrane and desalination technologies*. NY: Humana Press. 2011. P. 367–368. DOI:10.1007/978-1-59745-278-6.
3. Первов А.Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. М.: Изд-во АСВ. 2009. С. 52.
4. Юрчевский Е.Б., Первов А.Г., Андрианов А.П. *Теплоэнергетика*. 2006. № 8. С. 2–9.
5. Chen Y., Dong B.Z., Gao N.Y., Fan J.C. *Desalination*. 2007. V. 204. N 1. P. 181–188. DOI:10.1016/j.desal.2006.04.029.
6. Десятков А.В., Баранов А.Е., Баранов Е.А., Какуркин Н.П., Казанцева Н.Н., Асеев А.В. Опыт использования мембранных технологий для очистки и опреснения воды. М.: АНО Химия. 2008. С. 112–116.
7. Pearce G.K. *Desalination*. 2007. V. 203. N 1–3. P. 286–295.
8. [Электронный ресурс] URL: <http://www.hyfluxmembranes.com/images/documents/brochures/kristal-eng.pdf> (дата обращ. 07.05.2016).
9. [Электронный ресурс] URL: <http://meganorm.ru/Data2/1/4293837/4293837319.htm> (дата обращения-07.05.2016)
10. [Электронный ресурс] URL: <http://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294850/4294850602.htm> (дата обращения-07.05.2016)

#### REFERENCES

1. Carroll T., King S., Gray S.R., Bolto B.A., Booker N.A. *Wat. Res.* 2000. V. 34. N 11. P. 2861–2868.
2. Wang L.K., Chen J.P., Hung Y.T., Shammam N.K. *Membrane and desalination technologies*. NY: Humana Press. 2011. P. 367–368. DOI:10.1007/978-1-59745-278-6.
3. Pervov A.G. Modern highly effective technology of cleaning potable and industrial water with the use of membranes: reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration. M.: Publisher Association building universities. 2009. P. 52 (in Russian).
4. Yurchevskiy E.B., Pervov A.G., Andrianov A.P. *Teplenergetika*. 2006. N 8. P. 2–9 (in Russian).
5. Chen Y., Dong B.Z., Gao N.Y., Fan J.C. *Desalination*. 2007. V. 204. N 1. P. 181–188. DOI:10.1016/j.desal. 2006. 04.029.
6. Desyatov A.V., Baranov A.E., Baranov E.A., Kakurkin N.P., Kazantseva N.N., Aseev A.V. The experience of membrane technologies using for water purification and desalination. M.: ANO Khimiya. 2008. P. 112–116 (in Russian).
7. Pearce G.K. *Desalination*. 2007. V. 203. N 1–3. P. 286–295.
8. [Electronic resource] URL: <http://www.hyfluxmembranes.com/images/documents/brochures/kristal-eng.pdf> (date of access-07.05.2016).
9. [Electronic resource] URL: <http://meganorm.ru/Data2/1/4293837/4293837319.htm> (date of access-07.05.2016).
10. [Electronic resource] URL: <http://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294850/4294850602.htm> (date of access-07.05.2016)

*Поступила в редакцию 19.05.2016  
Принята к опубликованию 30.06.2016*

*Received 19.05.2016  
Accepted 30.06.2016*

**Для цитирования:**

Завадский А.Е. Особенности рентгенографического анализа степени кристалличности полипропиленовых волокон. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 80–85.

**For citation:**

Zavadskii A.E. Features of x-ray analysis of crystallinity degree of polypropylene fibres. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 80–85.

УДК 677.03:539.264

**А.Е. Завадский**

Александр Евгеньевич Завадский

Кафедра химической технологии волокнистых материалов, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
e-mail: zavadsky@isuct.ru

**ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН**

*Показана необходимость учета анизотропии компактных образцов, спрессованных из измельченных полипропиленовых (ПП) волокон, при определении степени кристалличности полимера методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Доказано, что нарушение сферической симметрии рассеяния рентгеновских лучей образцами ПП волокон не связано с аморфной фазой полимера. Предложен способ расчета степени кристалличности волокон по нормализованной интенсивности диффузного гало для исследуемых препаратов и эталонных порошковых образцов ПП.*

**Ключевые слова:** рентгеноструктурный анализ, полипропиленовые волокна, анизотропия, степень кристалличности

**A.E. Zavadskii**

Aleksandr Ye. Zavadskii

Department of Chemical Technology of Fibrous Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
e-mail: zavadsky@isuct.ru

**FEATURES OF X-RAY ANALYSIS OF CRYSTALLINITY DEGREE OF POLYPROPYLENE FIBRES**

*The need to take into account the anisotropy of compact samples pressed from grinded polypropylene (PP) fibres at a determination of the degree of polymer crystallinity by X-ray method was shown. It was proved that the breach of the spherical scattering symmetry of X-rays by PP fiber samples is not connected with an amorphous phase of polymer. The method for calculating the degree of crystallinity of fibres from the normalized intensity of the diffuse halo of preparations under study and standard powder PP samples was proposed.*

**Key words:** X-ray analysis, polypropylene fibres, anisotropy, crystallinity degree

Физические и механические свойства полимерных волокнистых материалов в значительной степени зависят от содержания кристаллитных и аморфных областей [1]. Полипропиленовые комплексные нити (ПКН) получают формованием из расплава с последующим ориентационным вытягиванием их при повышенной температуре. При этом волокна нитей подвергаются значительной одноосной деформации и кристаллизуются в неизотермических условиях. Для прогнозирования свойств готовых ПКН и оптимизации технологических режимов большое значение имеет контроль процесса кристаллизации ПП волокон на различных стадиях формования.

Одним из основных методов определения степени кристалличности полимеров является метод РСА [2]. Важно отметить, что количественная рентгенографическая оценка указанного параметра требует, как правило, использования изотропных образцов, обеспечивающих сферическую симметрию рассеяния. В случае волокон, обладающих текстурой, эту проблему обычно решают измельчением последних и прессованием с целью получения компактных "порошковых" препаратов [3-5]. Однако при этом даже малейшие усилия приводят к текстурированию образцов вследствие ориентации анизометричных волокнистых фрагментов и нарушению за счет этого баланса рассеяния кристаллитными областями и аморфной фазой полимера [6]. Цель настоящей работы заключалась в решении проблемы учета текстуры ПП волокон при определении их степени кристалличности методом РСА.

Для исследования использовали волокна, выделенные как из свежесформованных полипропиленовых комплексных нитей (ПКН) линейной плотности 150 текс, так и после операции термовытягивания последних в 5,56 раза (линейная плотность 27 текс) согласно работе [7]. В качестве вспомогательных препаратов применяли порошковые образцы, полученные измельчением гранул изотактического полипропилена до и после термообработки при 150 °С в течение 1 ч.

Рассеяние рентгеновских лучей образцами анализировали на дифрактометре ДРОН-3 по схеме "на прохождение", обеспечивающей возможность нормализации параметров дифракции. При этом использовали излучение  $\text{CuK}\alpha$ , выделенное сбалансированными Ni и Co фильтрами. Съемку осуществляли как в режиме регистрации по точкам, так и условиях непрерывной развертки в диапазоне углов дифракции  $2\theta$  от 9° до 30° при одновременном повороте образца и детектора излучения. Образцы готовили в виде плоских дисков постоянного диаметра, спрессованных из измель-

ченных волокон в специальной пресс-форме. Давление при этом варьировали от 50 до 400 МПа с целью получения компактных образцов. При анализе порошковых материалов применяли плоскую ячейку с окнами из полиэфирной пленки толщиной 5 мкм, в которую засыпали препарат. Для вращения образцов и усреднения интенсивности рассеяния использовали гониометрическую приставку ГП-13.

Параметры дифракции рассчитывали с учетом фона и дифференциальной фильтрации излучения [8]. Для приведения результатов измерений к единой шкале осуществляли нормализацию интенсивностей дифракции образцами по интенсивности рассеяния внешним стандартом и оптической плотности образцов, определенной экспериментально [8, 9].

В качестве примера сферически симметричного рассеяния на рис. 1 представлены рентгенодифрактограммы порошковых образцов полимера, характеризующиеся наличием рефлексов при углах  $2\theta = 14,1^\circ, 16,9^\circ, 18,65^\circ, 21,2^\circ, 21,8^\circ, 25,6^\circ$  и  $28,4^\circ$ , соответствующих моноклинной  $\alpha$  модификации изотактического ПП [10-11]. При этом также проявляется сильное диффузное гало, обусловленное наличием аморфной фазы, анализ профиля которого осложнен наложением рассеяния от кристаллитов полимера.

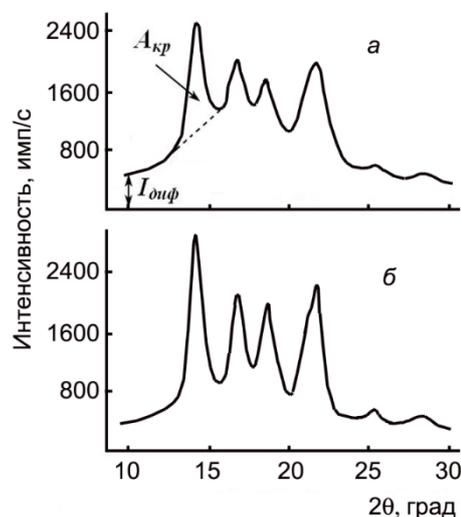


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы порошковых образцов изотактического ПП: а – исходного; б – прогретого при 150 °С  
Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of isotactic PP samples: а – initial; б – heated at 150 °С

Сравнительный анализ кривых, представленных на рис. 1, свидетельствует о том, что прогрев ПП при 150 °С приводит к росту относительной интенсивности рефлексов, обусловленных наличием кристаллитов, и снижению интенсивности диффузного гало. Данное явление указывает на

дополнительную кристаллизацию полимера в результате термообработки.

Исследование показало (табл. 1), что нормализованная интегральная величина рассеяния  $A_{обр}^n(\Delta 2\theta)$  в диапазоне углов дифракции  $2\theta$  от  $9^\circ$  до  $30^\circ$  порошковыми препаратами ПП практически не изменяется в результате кристаллизации полимера.

Таблица 1

**Нормализованная интегральная величина рассеяния образцами изотактического ПП**  
**Table 1. Normalized integrated scattering of isotactic PP samples**

Образец	$A_{обр}^n(\Delta 2\theta)$ , имп
ПП, порошок:	
исходный	424350
прогретый при $150^\circ\text{C}$	418220
Измельченные ПКН (50 МПа):	
свежесформованные	383860
термоориентированные	356050

Результаты количественного анализа свидетельствуют об определяющем влиянии химического состава изотропных материалов различной кристалличности на их рассеивающую способность и согласуются с законом "сохранения интенсивности" [12].

Полученные данные указывают на возможность определения степени кристалличности порошковых препаратов ПП методом сравнения [2, 13], основанном на сопоставлении нормализованных параметров сферически симметричного рассеяния рентгеновских лучей для двух образцов различной кристалличности, но одинаковой полиморфной модификации. При этом постулируется пропорциональность характеристик дифракции аморфными и кристаллитными областями их массовой доле в образцах, которая в общем виде может быть выражена системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{P_1}{P_2} = \frac{F_{кр,1}^n}{F_{кр,2}^n}, \\ \frac{(1-P_1)}{(1-P_2)} = \frac{F_{ам,1}^n}{F_{ам,2}^n}, \end{cases} \quad (1)$$

где индексы 1 и 2 относятся к двум образцам различной кристалличности,  $F_{кр}^n$  и  $F_{ам}^n$  – нормализованные параметры, характеризующие рассеяние соответственно кристаллитами и аморфными областями полимера,  $P_1$  и  $P_2$  – степень кристаллич-

ности образцов. При таком подходе не требуется определения параметров дифракции в широком угловом диапазоне, а достаточно использования интегральной или пиковой интенсивности рассеяния, определяемой единым образом для различных образцов.

Рентгенодифрактограммы, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что область, свободной от влияния рассеяния кристаллитами, является диапазон углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $11^\circ$ . Проверка показала, что уширение рефлекса 110 при  $2\theta = 14,1^\circ$ , варьируемое шириной формирующей щели дифрактометра, не влияет на нормализованную интенсивность дифракции  $I_{diff}$  при  $2\theta = 10^\circ$  (рис. 1а). Указанное обстоятельство позволило использовать данный параметр для количественной оценки содержания аморфной фазы ПП.

В качестве параметра, пропорционального содержанию кристаллической фазы изотактического ПП, использовали интегральную величину рефлекса 110 в диапазоне  $2\theta$  от  $12,0^\circ$  до  $15,4^\circ$  ( $A_{кр}$ ), определяемую согласно рис. 1а с применением средств электроники дифрактометра.

Нормализованные параметры дифракции для порошковых образцов изотактического полипропилена представлены в табл. 2. Коэффициент вариации данных составляет 1,5%.

Таблица 2

**Нормализованные параметры дифракции и степень кристалличности для порошковых образцов ПП**  
**Table 2. Normalized diffraction parameters and degree of crystallinity for powder PP samples**

Параметры	Образец ПП		$K_{ког}$
	Исходный	Прогретый	
$I_{обр}^n(10^\circ)$ , имп/с	203	139	1,75
$I_{обр}^n(15,4^\circ)$ , имп/с	969	590	1,75
$A_{кр}^n$ , имп	55168	78615	-
$P$	0,503	0,716	-

Для расчета степени кристалличности согласно системе (1) нормализованную интенсивность диффузного рассеяния образцами исправляли на некогерентную составляющую, которую определяли по нормализованным данным для карбамида [8] с учетом различий химического состава и полного массового коэффициента ослабления излучения препаратами. Результаты анализа степени кристалличности ( $P$ ) образцов приведены в табл. 2.

Необходимо отметить, что кристаллизация ПП сопровождается значительным падением нор-

мализованной интенсивности рассеяния под углом  $2\theta = 15,4^\circ$  (табл. 2), близким к положению максимума диффузного гало для ПП [14]. Расчет показал, что соотношение когерентных составляющих нормализованной интенсивности диффузного рассеяния для исходного и прогретого полипропилена ( $K_{\text{ког}}$ ) при  $2\theta = 10^\circ$  совпадает с аналогичным параметром для  $2\theta = 15,4^\circ$  (табл. 2). Данное обстоятельство указывает на принадлежность указанной точки диффузному гало ПП. Высокий уровень интенсивности рассеяния при  $2\theta = 15,4^\circ$  повышает точность анализа степени кристалличности.

Дифрактограмма измельченных волокон, выделенных из термоориентированных ПКН, спрессованных под давлением 50 МПа, представленная на рис. 2а, свидетельствует о наличии всех основных рефлексов, характерных для изотактического полипропилена [10, 11].

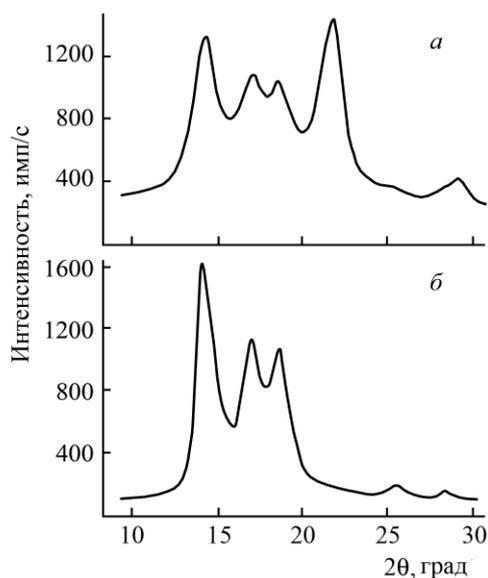


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы измельченных и спрессованных (50 МПа) волокон вытянутых нитей, полученные при съемке на прохождение (а) и на отражение (б)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of grinded and pressed (50 MPa) fibres of the drawn threads obtained in transmission (a) and reflection (б) modes

Необходимо отметить, что интегральная величина рассеяния  $A_{\text{обр}}^n(\Delta 2\theta)$  существенно падает при переходе от порошковых образцов к измельченным и спрессованным волокнам (табл. 1). Полученные данные свидетельствуют о нарушении сферической симметрии рассеяния и изменении количества кристаллографических плоскостей, соответствующих условиям дифракции, вследствие ориентации волокнистых фрагментов под действием прилагаемой нагрузки, что обусловлено сложностью устранения анизотрии

волокон при измельчении. Более значительное падение нормализованной интегральной величины рассеяния для термоориентированных нитей обусловлено особенностями ориентации кристаллитных образований в волокнах [7].

Для подтверждения анизотропии образцов из спрессованных волокон проведен рентгенографический анализ последних по схеме "на отражение" (рис. 2б), используемой для изучения структуры волокнистых ПП материалов методом дифрактометрии [15]. Исследование показало, что для указанных препаратов картина дифракции характеризуется практически полным отсутствием рефлекса при  $2\theta = 21,8^\circ$  и подобна кривым экваториального рассеяния ориентированными ПП волокнами [7]. Текстурирование образцов нарушает баланс рассеяния аморфной фазой и кристаллитами, что может служить причиной разброса данных о степени кристалличности волокон при различных вариантах подготовки препаратов и измерения характеристик рассеяния.

Решение указанной проблемы возможно только на основе анализа нормализованных параметров дифракции, определение которых обеспечивает съемка "на прохождение". Исследование влияния условий прессования измельченных волокон термоориентированных ПКН на нормализованные параметры дифракции показало (табл. 3), что рост давления до 200 МПа вызывает существенное снижение интегральной величины рассеяния кристаллитами. Дальнейшее увеличение давления не приводит к изменению  $A_{\text{кр}}^n$ , что свидетельствует о достижении максимальной ориентации фрагментов волокон в образце. Необходимо подчеркнуть, что при этом получают объекты в виде прочных компактных дисков, с которыми легко оперировать в ходе экспериментальных процедур.

Таблица 3

Влияние условий прессования измельченных ПП волокон на нормализованные параметры дифракции  
Table 3. Effect of grinded PP fibres pressing conditions on normalized diffraction parameters

Давление, МПа	$A_{\text{кр}}^n$ , имп	$I_{\text{обр}}^n(10^\circ)$ , имп/с	$I_{\text{обр}}^n(15,4^\circ)$ , имп/с
50	55400	168	759
100	48100	170	756
150	41530	169	760
200	40380	170	759
400	40350	168	757

Таблица 4

Степень кристалличности волокон ПКН  
Table 4. Degree of crystallinity for PCT fibres

Вид ПКН	$P$
Свежесформованные	$0,511 \pm 0,007$
Термоориентированные	$0,622 \pm 0,006$

Важно отметить, что интенсивность диффузного гало при  $2\theta = 10^\circ$  и  $15,4^\circ$  остается постоянной во всем диапазоне прилагаемых усилий (табл. 3). Таким образом, съемка измельченных полипропиленовых волокон "на прохождение" обеспечивает сферическую симметрию рассеяния аморфной фазой полимера даже при использовании анизотропных образцов. Указанное обстоятельство обеспечивает возможность расчета степени кристалличности ПП волокон методом сравнения по нормализованным значениям когерентной составляющей рассеяния аморфными областями для исследуемых препаратов и эталонов с известной кристалличностью [16, 17]:

$$(1 - P_x) = (1 - P_{эт}) \cdot \frac{(I_{коз}^n)_x}{(I_{коз}^n)_{эт}}, \quad (2)$$

где  $P_x$  и  $P_{эт}$  – степень кристалличности анализируемого образца и эталона;  $(I_{коз}^n)_x$  и  $(I_{коз}^n)_{эт}$  – когерентная составляющая нормализованной интенсивности диффузного рассеяния при  $2\theta = 10^\circ$  или  $15,4^\circ$  для анализируемого образца и эталона. В качестве эталонов применяли порошковые образцы изотактического полипропилена, охарактеризованные в табл. 2.

Результаты анализа степени кристалличности волокон свежесформованных и термоориентированных ПКН представлены в табл. 4.

Полученные данные показывают, что на стадии твердофазного ориентирования ПКН в условиях термического воздействия наблюдается рост степени кристалличности ПП с 0,511 до 0,622, обусловленный дополнительным переходом ламелярных складчатых кристаллитов к фибриллярным кристаллитным образованиям из вытянутых цепей [7].

Разработанный метод определения степени кристалличности полипропиленовых волокон обеспечивает возможность оперативного контроля процесса кристаллизации полимера на различных стадиях формирования нитей и оптимизации технологических режимов для повышения физико-механических показателей готовой продукции.

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИГХТУ в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Eichhorn S., Hearle J.W.S., Jaffe M., Kikutani T. (eds.). Handbook of Textile Fibre Structure. V. 1: Fundamentals and Manufactured Polymer Fibres. Cambridge: Woodhead Publ. 2009.
2. Wunderlich B. Macromolecular physics. V. 1. N.Y.: Academ. Press. 1973.
3. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. Conrad C.M. // Textile Res. J. 1959. V. 29. N 10. P. 786-794.
4. Завадский А.Е., Мельников Б.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 8. С. 76-80.
5. Завадский А.Е., Захарова И.М., Жукова З.Н. // Хим. волокна. 1998. № 1. С.7-11.
6. Завадский А.Е. // Хим. волокна. 2004. № 6. С. 28-32.
7. Завадский А.Е., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П. // Хим. волокна. 2014. № 4. С. 18-23.
8. Завадский А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 46-49.
9. Якунин Н.А., Завадский А.Е. // Высокомолекул. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1023-1029.
10. Завадский А.Е., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П. // Хим. волокна. 2013. № 3. С. 22-26.

## REFERENCES

1. Eichhorn S., Hearle J.W.S., Jaffe M., Kikutani T. (eds.). Handbook of Textile Fibre Structure. V. 1: Fundamentals and Manufactured Polymer Fibres. Cambridge: Woodhead Publ. 2009.
2. Wunderlich B. Macromolecular physics. V. 1. N.Y.: Academ. Press. 1973.
3. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. Conrad C.M. // Textile Res. J. 1959. V. 29. N 10. P. 786-794.
4. Zavadskii A.E., Melnikov B.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 8. P. 76-80 (in Russian).
5. Zavadskii A.E., Zakharova I.M., Zhukova Z.N. // Fibre Chem. 1998. V. 30, N 1. P. 6-10.
6. Zavadskii A.E. // Fibre Chem. 2004. V. 36. N 6. P. 425-430.
7. Zavadskii A.E., Vavilova S.Yu., Prorokova N.P. // Fibre Chem. 2014. V. 46. N 4. P. 222-227.
8. Zavadskii A.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 1. P. 46-49 (in Russian).
9. Yakunin N.A., Zavadskii A.E. // Polym. Sci. Ser. A. 2004. V. 46. N 6. P. 634-638.
10. Zavadskii A.E., Vavilova S.Yu., Prorokova N.P. // Fibre Chem. 2013. V. 45. N 3. P. 145-149.

11. **Завадский А.Е., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 9. С. 66-70.
12. **Вайнштейн Б.К.** Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд. АН СССР. 1963. 372 с.
13. **Weidinger A., Hermans P.H.** // Makromol. Chem. 1961. V. 50. P. 98-115.
14. **Isasi J.R., Mandelkern L, Galante M.J., Alamo R.G.** // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1999. V. 37. N 4. P. 323-334.
15. **Karacan I., Benly H.** // Textile ve Konfeksiyon. 2011. N 3. P. 201-209.
16. **Завадский А.Е.** // Хим. волокна. 2013. № 4. С. 38-42.
17. **Завадский А.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 12. С. 18-22.
11. **Zavadskii A.E., Vavilova S.Yu., Prorokova N.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 9. P. 66-70 (in Russian).
12. **Vaiynshsteiyn B.K.** X-ray Diffraction on chain molecules. M.: Izd. Akad. Nauk SSSR. 1963. 372 p. (in Russian).
13. **Weidinger A., Hermans P.H.** // Makromol. Chem. 1961. V. 50. P. 98-115.
14. **Isasi J.R., Mandelkern L, Galante M.J., Alamo R.G.** // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1999. V. 37. N 4. P. 323-334.
15. **Karacan I., Benly H.** // Textile ve Konfeksiyon. 2011. N 3. P. 201-209.
16. **Zavadskii A.E.** // Fibre Chem. 2013. V. 45. N 4. P. 227-232.
17. **Zavadskii A.E.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 12. P. 18-22 (in Russian).

*Поступила в редакцию 24.02.2016  
Принята к опубликованию 11.05.2016*

*Received 24.02.2016  
Accepted 11.05.2016*

**Для цитирования:**

Слепчук И., Семешко О.Я., Сарибекова Ю.Г., Кулиш И.Н., Горохов И.В. Исследование влияния сшивающих агентов на характеристики пространственной сетки и свойства уретанового полимера. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 86–91.

**For citation:**

Slepchuk I., Semeshko O.Ya., Saribekova Yu.G., Kulish I.N., Gorokhov I.V. Research of influence of cross-linking agents on characteristics of spatial grid and properties of urethane polymer. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 86–91.

УДК 677.027.6

**И. Слепчук, О.Я. Семешко, Ю.Г. Сарибекова, И.Н. Кулиш, И.В. Горохов**

Инна Слепчук, Ольга Яковлевна Семешко (✉), Юлия Георгиевна Сарибекова,  
Научно-исследовательский сектор, Херсонский национальный технический университет, Бериславское шоссе, 24, Херсон, Украина, 73008.  
E-mail: solgaya@gmail.com (✉), ysaribekova@gmail.com

Ирина Николаевна Кулиш, Игорь Владимирович Горохов  
Кафедра химических технологий, экспертизы и безопасности пищевой продукции, Херсонский национальный технический университет, Бериславское шоссе, 24, Херсон, Украина, 73008.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ И СВОЙСТВА УРЕТАНОВОГО ПОЛИМЕРА**

*Представлены результаты исследования влияния количества функциональных групп глицидиловых эфиров на характеристики пространственной сетки сшитого полиуретанового полимера. Методом равновесного набухания в органических растворителях определены параметры трехмерной пространственной сетки исследуемых образцов полимерной пленки, определены гидролитическая устойчивость и физико-механические свойства готовых пленок.*

**Ключевые слова:** полиуретановая дисперсия, сшивающий агент, полимерная пленка, степень сшивания

**I. Slepchuk, O.Ya. Semeshko, Yu.G. Saribekova, I.N. Kulish, I.V. Gorokhov**

Inna Slepchuk, Olga Ya. Semeshko (✉), Yuliya G. Saribekova  
Research sector, Kherson National Technical University, Berislav highway, 24, Kherson, Ukraine, 73008.  
E-mail: solgaya@gmail.com (✉), ysaribekova@gmail.com

Irina N. Kulish, Igor V. Gorokhov  
Department of Chemical Technology, Expertise and Food Safety, Kherson National Technical University, Berislav highway, 24, Kherson, Ukraine, 73008.

**RESEARCH OF INFLUENCE OF CROSS-LINKING AGENTS ON CHARACTERISTICS OF  
SPATIAL GRID AND PROPERTIES OF URETHANE POLYMER**

*Results of study of influence of amount of functional groups of glycidyl ethers on characteristics of the spatial grid of crosslinked polyurethane polymer are presented. Parameters of a three-dimensional spatial grid of investigated samples of polymeric films and their physical and mechanical properties were determined by a method of equilibrium swelling in organic solvents.*

**Key words:** polyurethane dispersion, crosslinking agent, polymeric film, crosslinking degree

Растущий спрос на изделия с высокой химической устойчивостью и механической прочностью, а также ограничения, связанные с выбросом летучих органических соединений, привели к разработке новых полимерных композиций для текстильной промышленности [1, 2]. Водные дисперсии полимеров имеют важное практическое значение в технологии отделки текстильных материалов благодаря сочетанию ценных свойств и соответствию современным экологическим требованиям [3].

В некоторых случаях полимеры используют в виде несшитых термопластичных пленок [4], однако во многих областях, где необходимы материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами, для получения пространственной структуры сетки необходимо наличие функциональных групп таких как азиридиновые [5], эпоксидные [6], изоцианатные [7], оксазолиновые [8], кето-, ацетоацетокси и карбодиимидные [9], которые требуют наличия дополнительных функциональных групп для образования сшивок.

Одним из самых перспективных методов введения дополнительных функциональных групп в дисперсионную систему является применение сшивающих агентов, при котором дополнительные группы вводятся в водную фазу, где они остаются непрореагировавшими до тех пор, пока не будут созданы необходимые условия для формирования пленки.

Многофункциональные эпоксидные смолы, такие как глицидиловые эфиры, коммерчески доступны и хорошо известны своими свойствами, в том числе высокой механической прочностью, термостойкостью. Реакция между эпоксидом и амином исследована авторами [10] в диапазоне температур 40-150 °С. Так первичный амин взаимодействует с эпоксидной группой по схеме, представленной на рис. 1.

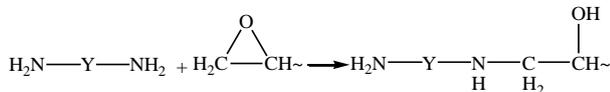


Рис. 1. Реакция между эпоксидом и первичным амином  
Fig. 1. Reaction between epoxide and primary amine

Эпоксиды являются мультигидроксидными соединениями, поэтому образовавшаяся вторичная аминогруппа может вновь соединиться с эпоксидной группой с образованием межмолекулярной сшивки (рис. 2) [11, 12].

Поэтому перспективным является применение глицидиловых эфиров для предварительного сшивания водной дисперсии полиуретана, при этом реакция основана на взаимодействии эпоксидных групп с гидроксильными и вторичными аминогруппами (рис. 2).

Цель работы: исследование влияния глицидиловых эфиров на характеристики структуры, химические и физико-механические свойства сформированных из полиуретановой дисперсии полимерных пленок с целью их применения в качестве покрытий текстильных материалов.

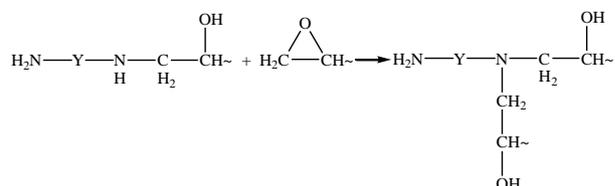


Рис. 2. Реакция между эпоксидом и вторичным амином  
Fig. 2. Reaction between epoxide and secondary amine

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования в работе использовали водную дисперсию алифатического полиуретана Аквапол 14 (сухой остаток – 35%, рН=7,36, размер частиц ≈0,1 мкм, вязкость при 25 °С – 20,1 мПа·с), обладающую высокой адгезионной и когезионной прочностью [13].

В качестве сшивающих агентов использовали моно-, ди- и триглицидиловые эфиры (ООО «НПП «Макромер», г. Владимир), характеристика которых приведена в табл. 1. Для сравнения эффективности сшивающего действия препаратов использовали модифицированную диметилолдигидроксиэтиленмочевину – Appretta ECO («MKS-Devo», Турция).

Таблица 1

Характеристика сшивающих агентов  
Table 1. Characteristics of cross-linking agents

Наименование	Химический состав	Мэ.г., %	μ, мПа·с
Лапроксид 301-Б	Моноглицидиловый эфир бутилгликоля	16,0-20,0	3-8
Лапроксид АФ	Моноглицидиловый эфир алкилфенола	11,0-14,0	100-150
Лапроксид 702	Диглицидиловый эфир полиоксипропиленгликоля	7,5-10,5	70-120
Лапроксид 703	Триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола	13,5-16,5	90-160
Лапроксид 603	Триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола	16,5-19,5	80-150
Лапроксид ТМП	Триглицидиловый эфир триметилолпропана	27,0-31,0	150-250

Примечание: Мэ.г. – массовая доля эпоксидных групп, %; μ – вязкость при 25 °С, мПа·с

Note: Me.g. – mass fraction of epoxy groups, %; μ – viscosity at 25 °С, mPa·s

С целью определения количества ацетононерастворимой фракции водную дисперсию полиуретана смешивали со сшивающим агентом при комнатной температуре с помощью магнитной мешалки в течение 30 с, затем полученные композиции выливали на стеклянную подложку и высушивали при 80 °С. Далее полученные образцы полимерных пленок экстрагировали ацетоном в течение 24 ч. После извлечения и высушивания пленок до постоянной массы рассчитывали степень их отверждения по разности масс [14].

Определение пространственных характеристик пленок основано на их равновесном набухании в растворителях [15]. Для определения доли золь-гель фракции образцы пленок сначала экстрагировали ацетоном, а затем бензолом. Далее в ходе расчетов определяли содержание золь-фракции  $S$ :

$$S = \frac{m_a - m_b}{m_a};$$

где  $m_a$  – масса образца после экстрагирования ацетоном, г;  $m_b$  – масса образца после экстрагирования и набухания в бензол, г.

Степень сшивания полимера  $j$ :

$$j = \frac{1}{S + \sqrt{S}};$$

и доля активных цепей  $V_c$ :

$$V_c = (1 - S)^2 \cdot (1 - 2jS) \cdot (1 + 2jS).$$

Теория расчета структурных параметров сетки основана на явлении равновесного набухания Флори-Ренера и связывает число активных цепей сетки  $1/M_c$  с относительной долей полимера в набухшей системе  $V_r$ :

$$\frac{1}{M_c} = \frac{V_r + \chi V_r^2 + \ln(1 - V_r)}{\rho_k V_0 (V_r^{1/3} - 0,5V_r)},$$

где  $V_r$  – объемная доля полимера в набухшем образце;  $\chi$  – константа взаимодействия полимер-растворитель (константа Хаггинса);  $\rho_k$  – плотность полимера, г/см<sup>3</sup>,  $V_0$  – парциальный мольный объем растворителя [15].

Плотность поперечного сшивания  $\nu$  определена из формулы:

$$\nu = \frac{1}{2M_c}.$$

Определение липкости полимерных пленок было осуществлено по методике FINAT (Test Method Number 9), которая заключается в опускании петли из полимера на жесткую пластину известной площади и измерения усилия, необходимого для отрыва петли от подложки. Измерение проводили на приборе LT-1000 Loop Tack Tester («ChemInstruments», США).

Условную прочность образцов и относительное удлинение при разрыве пленок определяли на разрывной машине РТ-250М.

Твердость полимеров определена с применением маятника Кенига. В основу метода заложен принцип, заключающийся в том, что амплитуда колебаний маятника, касающегося поверхности покрытия, уменьшается тем быстрее, чем мягче эта поверхность. В ходе исследования определяют продолжительность колебаний маятника при снижении амплитуды от 6° до 3°.

Одной из важных характеристик полученных полимерных пленок служит эффективность сшивки звеньев полимера, т.е. степень отверждения полимера. Для ее определения наиболее широко используют количественный анализ характеристик полимера, основанный на применении теории строения полимерных сеток. На рис. 3 представлены результаты влияния концентрации сшивающих агентов на степень отверждения пленок из полиуретановой дисперсии Аквапол 14.

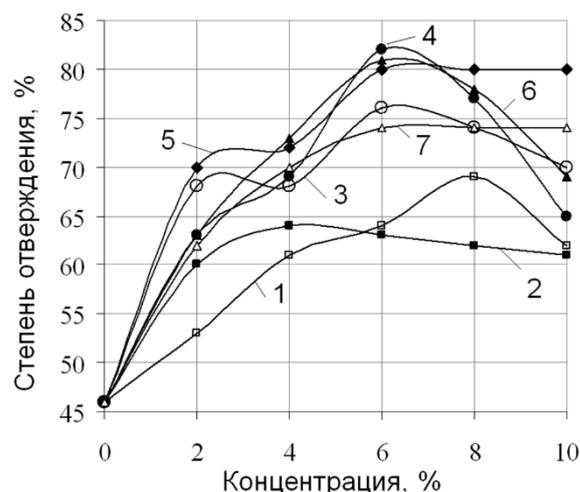


Рис. 3. Влияние концентрации сшивающих агентов на степень отверждения пленок полиуретановой дисперсии Аквапол 14. 1 – Лапроксид 301 Б, 2 – Лапроксид АФ, 3 – Лапроксид 702, 4 – Лапроксид ТМР, 5 – Лапроксид 603, 6 – Лапроксид 703, 7 – Appareta ECO

Fig. 3. The influence of concentration of cross-linking agents on the degree of films cure of polyurethane dispersion Akvapal 14. 1 –Laproxide 301 B, 2 - Laproxide AF, 3 - Laproxide 702, 4 – Laproxide TMP, 5 - Laproxide 603, Laproxide 703, 7 - Appareta ECO

Следует отметить, что количество ацетононерастворимой фракции пленки, образованной только из Аквапол 14, достаточно высокое и составляет 46%, но использование сшивающих агентов способствует повышению содержания полимерной фракции после экстрагирования. Количество ацетононерастворимой фракции для компози-

ций на основе Аквапол 14, содержащих Лапроксиды марок 301-Б и АФ, равно 60-65%, Лапроксид 702 и Appretta ESO – 70-75%, а для композиций с Лапроксидами ТМП, 703 и 603 полимерный остаток составляет 75-80%.

В результате проведенных исследований также установлено, что оптимальная концентрация сшивающих агентов для модификации полиуретановой дисперсии Аквапол 14 составляет 4-6%.

Далее в работе были определены основные характеристики пространственных сеток полиуретанов методом равновесного набухания (табл. 2).

Таблица 2

**Влияние сшивающих агентов на характеристики пространственных сеток пленок полиуретановой дисперсии Аквапол 14**

**Table 2. Influence of cross-linking agents on the characteristics of spatial grids of films of polyurethane dispersion Akvapal 14**

Сшивающий агент	S	j	Vc	Mc	$\nu \times 10^{-3}$
-	0,106	0,072	0,799	21997	0,02
Лапроксид 301-Б	0,087	0,086	0,833	16455	0,03
Лапроксид АФ	0,077	0,096	0,852	7815	0,06
Лапроксид 702	0,028	0,222	0,945	7248	0,07
Лапроксид 703	0,081	0,091	0,844	4270	0,12
Лапроксид 603	0,019	0,311	0,962	2472	0,20
Лапроксид ТМП	0,007	0,628	0,986	1240	0,40
Appretta ESO	0,115	0,067	0,783	5592	0,09

Примечание: S – доля золь-фракции; j – степень сшивки; Vc – доля активных цепей; Mc – средняя молекулярная масса отрезка цепи, г/моль;  $\nu \cdot 10^{-3}$  – плотность поперечного сшивания, моль/см<sup>3</sup>

Note: S – zol-fraction fraction; j – degree of cross-linking; Vc – the fraction of active chains; Mc – average molecular weight of a piece of chain, g/mol;  $\nu \cdot 10^{-3}$  – cross-linking density, mol/cm<sup>3</sup>

Полиуретановая пленка из Аквапол 14 без сшивающих агентов имеет степень сшивания 7,2%, при которой средняя молекулярная масса отрезка цепи соответствует 21997 г/моль, что свидетельствует о недостаточной плотности поперечного сшивания, равной  $0,02 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>. Применение всех исследуемых сшивающих агентов способствует повышению устойчивости полимеров к набуханию в растворителях, что может свидетельствовать о формировании более плотной трехмер-

ной пространственной структуры полиуретана. Введение 6% Лапроксида ТМП позволяет снизить среднюю молекулярную массу отрезка цепи по сравнению с исходной пленкой Аквапол 14 практически в 18 раз до 1240 г/моль. Следовательно, степень сшивания и плотность поперечного сшивания композиции Аквапол 14/Лапроксид ТМП также повышаются и равны 62,8% и  $0,4 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>, соответственно.

Таким образом, установлено, что пленка, сформированная только из полиуретановой дисперсии Аквапол 14, обладает ограниченной устойчивостью к действию растворителей. Наиболее эффективными сшивающими агентами являются Лапроксиды марок ТМП, 603 и 703, т.е. триглицидовые эфиры.

Кроме образования сшитой структуры, полимерные защитные пленки должны обладать определенными физико-механическими свойствами: эластичностью, прочностью, мягкостью, а также пониженной липкостью и, следовательно, низким грязеудержанием.

Согласно проведенным испытаниям полимерных образцов липкость у пленок, полученных из полиуретановой дисперсии Аквапол 14, отсутствует. Данные табл. 3 демонстрируют результаты исследования физико-механических свойств исследуемых пленок.

Таблица 3

**Влияние сшивающих агентов на физико-механические свойства пленок полиуретановой дисперсии Аквапол 14**

**Table 3. Effect of cross-linking agents on physical and mechanical properties of films of polyurethane dispersion Akvapal 14**

Сшивающий агент	$\sigma_r$ , МПа	$\epsilon_r$ , %	K, с
-	11	340	55
Лапроксид 301-Б	10	415	40
Лапроксид АФ	11	272	68
Лапроксид 702	11	350	55
Лапроксид 703	12	180	91
Лапроксид 603	12	240	74
Лапроксид ТМП	12	200	80
Appretta ESO	12	180	96

Примечание:  $\sigma_r$  – условная прочность при растяжении, МПа;  $\epsilon_r$  – относительное удлинение при разрыве, %; K – твердость по Кенингу, с

Note:  $\sigma_r$  – conditional strength at stretching, MPa;  $\epsilon_r$  – relative lengthening at rupture, %; K – hardness on Kening, s

При введении сшивающего агента Лапроксида 603 происходит уменьшение твердости полиуретановой пленки, наряду с этим отсутствует изменение прочности и растяжения при разрыве.

Лапроксида марок 702, ТМП и 703 напротив повышают прочность и твердость композитных пленок и способствуют снижению удлинения на разрыв на 100-150% по сравнению с индивидуальной пленкой ( $\epsilon_p=640\%$ ).

С целью изучения характера влияния сшивающих агентов на химическое строение образованного полиуретанового полимера были получены ИК-спектры индивидуальной пленки Аквапол 14 и в композиции с Лапроксидом ТМП (рис. 4).

Отсутствие пика на уровне около 3420-3445  $\text{см}^{-1}$  подтверждает отсутствие свободных звеньев  $=\text{NH}$ , а широкое плечо при 3323,85  $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям связанной  $=\text{NH}$  группы, указывающим на образование уретановых связей [16-18].

Характерные пики в области 1700-1715  $\text{см}^{-1}$  связаны с сильными колебаниями карбонильных групп  $\text{C}=\text{O}$  в уретановых связях. Распределение карбонильного пика указывает на наличие водо-

родных связей уретановой карбонильной группы и взаимодействие между различными сегментами. Пики вблизи 1540  $\text{см}^{-1}$  характеризуют поперечное колебание вторичных амидов  $(\text{RCO})_2\text{NH}$  (амид II) и указывают на образование уретановых связей [19].

Введение сшивающего агента Лапроксид ТМП в полиуретановую дисперсию приводит к увеличению относительной интенсивности полосы групп  $\text{C}=\text{O}$  в 1700  $\text{см}^{-1}$ , колебания  $=\text{NH}$  полосы при 3320  $\text{см}^{-1}$ ,  $-\text{CN}$  и  $=\text{NH}$  групп в 1540  $\text{см}^{-1}$ . Также заметно увеличение относительной интенсивности вибрации  $\equiv\text{C}-\text{H}$  при 2969  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, ИК спектр показывает характерные колебания  $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$  полос полигликоля в 1236 и 1097  $\text{см}^{-1}$ .

Сдвиг в значении пиков карбоксильной группы  $-\text{COOH}$  свидетельствует о формировании водородных связей с эпоксидными группами сшивающего агента, что способствует повышению степени сшивания полимеров.

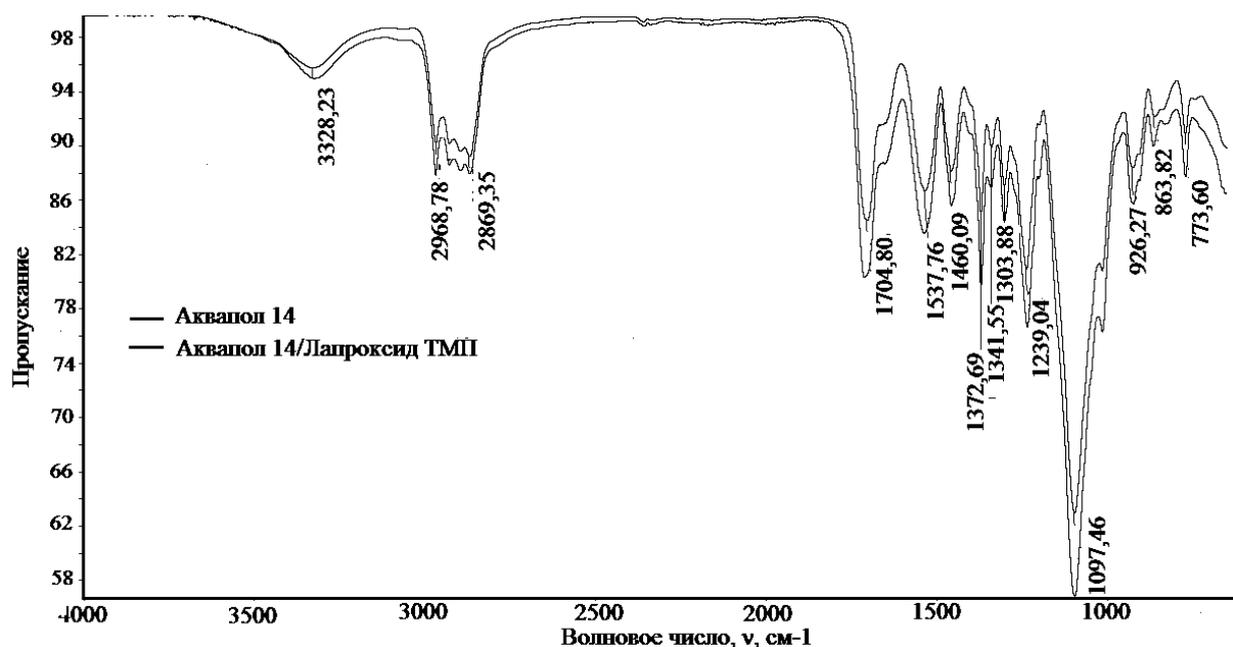


Рис. 4. ИК спектры пленок из полиуретановой дисперсии Аквапол 14 и композиции Аквапол 14/Лапроксид ТМП  
Fig. 4. IR spectra of films from polyurethane dispersion 14 Akvapal and composition Akvapal 14 / Laproksid TMP

#### ВЫВОДЫ

Применение глицидиловых эфиров является эффективным методом повышения физико-химических свойств полиуретановой дисперсии Аквапол 14, при этом наилучшим комплексом свойств обладают образцы полимера, сшитые триглицидиловым эфиром марки Лапроксид ТМП.

Пленки из композиций Аквапол 14/Лапроксид ТМП могут быть использованы в качестве полимерных матриц для иммобилизации добавок с различным назначением на поверхности текстильного материала, так как характеризуются высокой степенью структурирования, эластичностью и прочностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Grablowitz H.G.** Pat. 2013/051142 EP., appl. number: PCT/EP2013/051142; filed 25.01.2012; publ. 01.08.2013.
2. **She Y., Zhang H., Song S., Lang Q., Pu J.** // BioResources. 2013. V. 8. N 2. P. 2594-2604.
3. **Athawale V.D., Kulkarni M.A.** // J. Coat. Tech. & Res. 2010. V. 7. I. 2. P. 189-199.
4. Technology for Waterborne Coatings. / Editor: J.E. Glass. Washington DC: American Chemical Society. 1997. P. 164–182.
5. **Pinter W.M.** Pat. 2006/1618158 B1 EP., appl. number: 04760537.3; filed 13.04.2004; publ. 02.08.2006. Bull. 2006/31.
6. **Глубиш П.А.** Применение полимеров акриловых кислот и ее производных в текстильной и легкой промышленности. М.: Легкая индустрия. 1975. 58 с.
7. **Wu S., Soucek M.D.** // Polymer. 2000. V. 41. I. 6. P. 2017-2028.
8. Nanomaterials for the Life Science. V. 5: Nanostructured Thin Films and Surfaces. / Editor: Challa S.S.R. Kumar. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2010. 431 p.
9. **Brown W.T.** Pat. 1999/5936043 A U.S., appl. number: 08/756,208; filed 25.11.1996; publ. 10.08.1999.
10. **Tillet G., Boutevin B., Ameduri B.** // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. I. 2. P. 191-217.
11. **Wen X., Mi R., Huang Y., Cheng J., Pi P., Yang Z.** // J. Coat. Tech. & Res. 2010. V. 7. I. 3. P. 373-381.
12. **Blank W.J., He Z.A., Picci M.** // J. Coat. Tech. & Res. 2002. V. 74. I. 926. P. 33-41.
13. **Смит М.А., Росбук Х.** // Тез. докл. Междунар. конф. по каучуку и резине. Секция «С». М.: 1984. С. 51.
14. **Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas S.P., Wicks D.A.** Organic Coatings: Science and Technology. New York: John Wiley & Sons. 2007. 746 p.
15. **Аввакумова Н.И., Бударина Л.А., Дивгун С.М., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Куренков В.Ф.** Практикум по физике и химии полимеров. М.: Химия. 1990. 304 с.
16. **Thomas V., Jayabalan M.** // J. Biomed. Mater. Res. A. 2009. V. 89A. I. 1. P. 192–205.
17. **Spirkova E., Poreba R., Pavlicevic J., Kobera L., Baldrian J., Pekarek M.** // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 126. I. 3. P. 1016-1030.
18. **Stachelek S.J., Alferiev I., Choi H., Kronsteiner A., Uttayarat P., Gooch K.J., Composto R.J., Chen I.W., Hebbel R.P., Levy R.J.** // J. Biomed. Mater. Res. A. 2005. V. 72. I. 2. P. 200-212.
19. **Hercule K.M.** // IJC. 2011. V. 3. N 2. P. 88-96.

REFERENCES

1. **Grablowitz H.G.** Pat. 2013/051142 EP., appl. number: PCT/EP2013/051142; filed 25.01.2012; publ. 01.08.2013.
2. **She Y., Zhang H., Song S., Lang Q., Pu J.** // BioResources. 2013. V. 8. N 2. P. 2594-2604.
3. **Athawale V.D., Kulkarni M.A.** // J. Coat. Tech. & Res. 2010. V. 7. I. 2. P. 189-199.
4. Technology for Waterborne Coatings. / Ed. J.E. Glass. Washington, DC: American Chemical Society. 1997. P. 164–182.
5. **Pinter W.M.** Pat. 2006/1618158 B1 EP., appl. number: 04760537.3; filed 13.04.2004; publ. 02.08.2006. Bull. 2006/31.
6. **Глубиш П.А.** Application of polymers of acrylic acids and its derivatives in textile and light industry. M.: Legkaya industriya. 1975. 58 p. (in Russian).
7. **Wu S., Soucek M.D.** // Polymer. 2000. V. 41. I. 6. P. 2017-2028.
8. Nanomaterials for the Life Science. V. 5: Nanostructured Thin Films and Surfaces. / Editor: Challa S.S.R. Kumar. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2010. 431 p.
9. **Brown W.T.** Pat. 1999/5936043 A U.S., appl. number: 08/756,208; filed 25.11.1996; publ. 10.08.1999.
10. **Tillet G., Boutevin B., Ameduri B.** // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. I. 2. P. 191-217.
11. **Wen X., Mi R., Huang Y., Cheng J., Pi P., Yang Z.** // J. Coat. Tech. & Res. 2010. V. 7. I. 3. P. 373-381.
12. **Blank W.J., He Z.A., Picci M.** // J. Coat. Tech. & Res. 2002. V. 74. I. 926. P. 33-41.
13. **Smit M.A., Rosbuk H.** // Proceedingd of Int. Conf. on Caoutchouc and Rubber. M.: 1984. P. 51 (in Russian).
14. **Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas S.P., Wicks D.A.** Organic Coatings: Science and Technology. New York: John Wiley & Sons. 2007. 746 p.
15. **Avvakumova N.I., Budarina L.A., Divgun S.M., Zaikin A.E., Kuznetsov E.V., Kurenkov V.F.** Workshop on physics and chemistry of polymers. M.: Khimiya. 1990. 304 p. (in Russian).
16. **Thomas V., Jayabalan M.** // J. Biomed. Mater. Res. A. 2009. V. 89A. I. 1. P. 192–205.
17. **Spirkova E., Poreba R., Pavlicevic J., Kobera L., Baldrian J., Pekarek M.** // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 126. I. 3. P. 1016-1030.
18. **Stachelek S.J., Alferiev I., Choi H., Kronsteiner A., Uttayarat P., Gooch K.J., Composto R.J., Chen I.W., Hebbel R.P., Levy R.J.** // J. Biomed. Mater. Res. A. 2005. V. 72. I. 2. P. 200-212.
19. **Hercule K.M.** // IJC. 2011. V. 3. N 2. P. 88-96.

*Поступила в редакцию 25.03.2016  
Принята к опубликованию 17.05.2016*

*Received 25.03.2016  
Accepted 17.05.2016*

**Для цитирования:**

Арипбаева А.Е., Мырхалыков Ж.У., Койфман О.И., Базаров Ю.М., Степанов С.Г. Перспективное направление в области расчета и проектирования армирующих каркасов напорных пожарных рукавов на основе синтетических нитей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 92–95.

**For citation:**

Aripbaeva A.E., Myrkhalikov Zh.U., Koifman O.I., Bazarov Yu.M., Stepnov S.G. Perspective direction of calculation and design of reinforcing carcasses of tension fire hoses on basis of synthetic fibers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 92–95.

УДК 677.024

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

Акерке Еркосаевна Арипбаева

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

Жумахан Умкемпинович Мырхалыков

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

Оскар Иосифович Койфман, Юрий Михайлович Базаров (✉)

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

Сергей Гаевич Степанов (✉)

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

**ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ОБЛАСТИ РАСЧЕТА И ПРОЕКТИРОВАНИЯ  
АРМИРУЮЩИХ КАРКАСОВ НАПОРНЫХ ПОЖАРНЫХ РУКАВОВ НА ОСНОВЕ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ НИТЕЙ**

*Рассмотрены физико-химические, физико-механические свойства синтетических нитей различного состава для армирующего каркаса напорных пожарных рукавов, назначение и устройство последних, проведен краткий анализ публикаций по их прочностному расчету при гидравлическом воздействии, обозначены достижения в области расчета и проектирования армирующих каркасов рукавов.*

**Ключевые слова:** синтетические нити, напорный пожарный рукав, армирующий каркас, внутреннее гидравлическое давление

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

Akerke E. Aripbaeva

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

Zhumakhan U. Myrkhalykov

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

Oscar I. Koifman, Yuriy M. Bazarov (✉)

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

Sergey G. Stepanov (✉)

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

#### **PERSPECTIVE DIRECTION OF CALCULATION AND DESIGN OF REINFORCING CARCASSES OF TENSION FIRE HOSES ON BASIS OF SYNTHETIC FIBERS**

*The physical and chemical properties of synthetic fibers of various compositions for reinforcing carcasses of pressure fire fibers, and their appointment and structure were denoted. It is noted that due to the effect of negative factors (mechanical wear, impact of low and high temperatures, the action of sunlight, aging of the material, accidental release of chemically active substances, etc..) on pressure fire hoses at their exploitation, increased demands are imposed on the material of synthetic fibers of pressure fire hoses, the most important of which is resistant to abrasion. The use of pressure fire hoses from polyester fibers based on PET shows that the main reason for breaking up the fibers at their exploitation is abrasion of the surface. In this regard, the use fibers of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE fibers) and fibers of PET, polyamide 66 (PA-66) having high strength and abrasion resistance as a material of reinforcing carcass of pressure fire hoses was proposed. It is extremely important to develop and improve of the calculation theory and design of fire hoses in hydraulic impact, which will be demand in the calculation and design of new types of pressure fire hoses on the basis of synthetic fibers, as well as to identify reasons for breaking of pressure fire hoses to extinguish the fire, to create a new high-pressure fire hoses. In this regard, the brief analysis of publications on their strength calculation at the hydraulic impact was carried out and achievements in the field of calculation and design of reinforcing carcasses of fire hoses were denoted.*

**Key words:** synthetic fibers, tension firehose, reinforcing carcass, internal hydraulic pressure

Синтетические нити являются основным материалом для производства изделий технического назначения, в том числе современных напорных пожарных рукавов (НПР), применяемых для подачи воды и водных растворов пенообразователей на расстояние под давлением. При

эксплуатации НПР подвергаются механическому износу, воздействию низких и высоких температур, действию солнечных лучей, необратимому процессу старения материала, случайному попаданию на них химически активных веществ [1]. По этой причине к материалам синтетических ни-

тей НПР предъявляются достаточно жесткие требования. Они должны обладать высокой прочностью, сопротивляемостью абразивному истиранию, относительно высокой температурой плавления, стойкостью при действии химически активных веществ. Большинство НПР, произведенных в России, изготавливаются из полиэфирных нитей на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ), обладающих незначительной сминаемостью, отличной свето- и атмосферостойкостью, относительно высокой прочностью и температурой плавления, хорошей стойкостью к органическим растворителям. Однако, по нашему мнению, их стойкость к истиранию не достаточна. Практика использования НПР из полиэфирных нитей на основе ПЭТФ показывает, что основной причиной разрыва рукавов при эксплуатации является абразивный износ их поверхности. В связи с этим актуальным является вопрос выбора материала синтетических нитей для изготовления новых высокотехнологичных НПР. На основании вышеизложенного считаем использование нитей из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ-нитей) и нитей из ПЭТФ, полиамида 66 (ПА-66), обладающих высокой прочностью и сопротивляемостью абразивному износу, одним из перспективных направлений для изготовления НПР.

Для создания новых высокотехнологичных НПР крайне важным является развитие и совершенствование теории расчета и проектирования пожарных рукавов при гидравлическом воздействии, которая, безусловно, будет востребована при расчете и проектировании новых видов НПР на основе синтетических нитей, а также для выявления причин разрыва НПР при тушении пожара.

Согласно [2] НПР изготавливают прорезиненными. Покрытие может быть односторонним – только внутри – или двухсторонним, когда слоем резины пожарный рукав покрыт как снаружи, так и внутри. НПР могут быть латексированными, покрытыми внутри и снаружи слоем латекса. При пожаротушении используются также непрорезиненные НПР, изготовленные из льняной пряжи.

Основным несущим элементом НПР является армирующий каркас из синтетических нитей в виде оболочки. Несущий армирующий каркас полностью воспринимает усилия, обусловленные наличием давления жидкости внутри рукава, если речь идет о непрорезиненных НПР, и в определяющей степени, в случае прорезиненных, с двухсторонним покрытием и латексированных НПР. Такая конструкция НПР дает основание отнести эти изделия к композиционным материалам.

Анализ структуры армирующих каркасов НПР, произведенных в РФ, показал, что все они состоят из однослойных оболочек полотняного переплетения. При этом по длине НПР располагаются основные нити, которые взаимно переплетены с уточными нитями, проложенными по его окружности. Расчет на прочность НПР сводится в основном к расчету на прочность их армирующего каркаса из синтетических нитей.

В 2009 г. Ивановской текстильной академией совместно с Ивановским химико-технологическим университетом была начата разработка научного направления по расчету и проектированию НПР. После тщательного анализа публикаций по прочностному расчету НПР при действии гидравлического давления, нами была обнаружена лишь одна публикация [3], в которой автором предпринята попытка использования формулы для расчета металлических труб, подвергающихся действию внутреннего гидравлического давления для прочностного расчета НПР. Но структура пожарного рукава, состоящая из отдельных нитей, промежутки между которыми заполнены резиной, даже на макроуровне несущей оболочки не отвечает требованиям сплошности, однородности, изотропности. Поэтому, как и ожидалось, использование формулы (16) [3] для расчета НПР приводило к большой погрешности. Таким образом, имел место редкий случай в современной науке, когда целое научное направление по прочностному расчету НПР при гидравлическом воздействии не исследовано и не разработано.

Из-за структуры армирующих каркасов НПР (основные и уточные нити перекрещиваются почти под прямым углом), оказалось невозможным использование теории расчета сетчатых оболочек и теории расчета каркасов шин, в которых нити расположены либо по геодезическим линиям поверхности оболочки [4] (геодезические линии для цилиндрической оболочки – винтовые линии), либо нити имеют так называемую «шинную геометрию» [5], когда они также располагаются по винтовым линиям, но при этом между слоями нитей помещаются привулканизированные к нитям слои резины.

Таким образом, мы столкнулись с необходимостью разработки теории по прочностному расчету НПР при гидравлическом воздействии.

К настоящему времени на основе нелинейной теории расчета однослойных тканей полотняного переплетения [6] разработаны основ-

ные теоретические положения [7]\*, [8]\* и выполнен комплекс экспериментальных исследований по расчету на прочность НПП при гидравлическом воздействии:

- разработана обобщенная математическая модель, описывающая взаимодействие нитей в армирующем каркасе НПП и получена вытекающая из нее, как частный случай, упрощенная математическая модель; разработанные математические модели, полученные на базе обоснованных допущений по отношению к нитям и структуре рукава, учитывают особенности взаимодействия нитей в армирующем каркасе НПП;

- получены относительно простые и удобные при использовании математические зависимости для прочностного расчета НПП при внутреннем гидравлическом воздействии;

- проведен комплекс экспериментальных исследований зон контакта между нитями в НПП с

применением методов математической статистики для установления величин коэффициентов вертикального смятия нитей, длин зон контакта между нитями в несущих армирующих каркасах рукавов разных диаметров;

- подтверждена достоверность теоретических положений и математических зависимостей для прочностного расчета НПП при гидравлическом воздействии путем сравнения теоретических результатов, полученных на основании разработанных теоретических положений и зависимостей, с имеющимися экспериментальными данными;

- исследовано влияние различных параметров несущего армирующего каркаса из синтетических нитей на разрывное давление НПП (параметр, регламентируемый [2]);

- разработана научно обоснованная и достоверная методика прочностного расчета и рационального проектирования армирующих каркасов НПП при гидравлическом воздействии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Безбородко М.Д., Алексеев П.П., Максимов Б.А., Новиков Г.И.** Пожарная техника. М.: ВИПТШ. 1979. 435 с.
2. ГОСТ Р 51049-97. Техника пожарная. Рукава пожарные напорные. Общие технические требования. Методы испытания.
3. **Тарасов-Агалаков Н.А.** Практическая гидравлика в пожарном деле. М.: пзд. МКХ РСФСР. 1959. 134 с.
4. **Дьяконов Е.Г., Николаев И.К.** Журнал вычислительной математики и математической физики. 1973. № 4. Т.13. С.938 – 951.
5. **Бухин Б.Л.** Применение теории сетчатых оболочек к расчету пневматических шин. Механика пневматических шин. // Сб. тр. НИИ шинной промышленности. М. 1974. С. 59 – 74.
6. **Степанов С.Г.** Развитие теории формирования и строения ткани на основе нелинейной механики гибких нитей. Дис. ... д.т.н. Иваново: ИГТА. 2007. 443 с.
7. **Моторин Л.В., Степанов О. С., Братолубова Е.В.** Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2010. № 8. С. 103 – 109.
8. **Моторин Л.В., Степанов О. С., Братолубова Е.В.** // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2011. № 1. С. 126 – 133.

#### REFERENCES

1. **Bezborodko M.D., Alekseev P.P., Maksimov B.A., Novikov G.I.** Fire engineering. M. 1979. 435 p. (in Russian)
2. RF State Standard R 51049-97. Fire engineering. Fire hoses. General technical requirements. Test methods.
3. **Tarasov-Agalakov N.A.** Practical hydraulics in fire business. M. 1959. 134 p. (in Russian).
4. **D'yakonov E.G., Nikolaev I.K.** Zhurn. Vychisl. Tekhniki I Matem. Fiziki. 1973. N 4. V. 13. P. 938 – 951 (in Russian).
5. **Bukhin B.L.** Application of the theory of mesh membranes to the calculation of pneumatic tires. The mechanics of pneumatic tires. // Sbor. tr. NII Shinnoy Prom. M. 1974. P. 59 – 74 (in Russian).
6. **Stepanov S.G.** The development of the theory of the formation and structure of the tissue on the basis of nonlinear mechanics of flexible filaments. Dissertation for doctor degree on engineering sciences. Ivanovo: IGTA. 2007. 443 p. (in Russian).
7. **Motorin D.V., Stepanov O.S., Bratolyubova E.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tech. Tex. Prom. 2010. N 8. P. 103 – 109 (in Russian).
8. **Motorin D.V., Stepanov O.S., Bratolyubova E.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tech. Tex. Prom. 2011. N 1. P. 126 – 133 (in Russian).

Поступила в редакцию 12.05.2016  
Принята к опубликованию 24.06.2016

Received 12.05.2016  
Accepted 24.06.2016

\* Работы выполнены под руководством д.т.н. С.Г. Степанова

Т 59 (7)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
Т 59 (7)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

### ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

<b>Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И.</b> Получение полиариленэфиркетонов реакцией нуклеофильного замещения .....	4
--	---

### Х И М И Я

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

<b>Погонин А.Е., Пименов О.А., Жабанов Ю.А.</b> Молекулярная структура и колебательные спектры пивалевой кислоты .....	17
<b>Смирнова Н.Н.</b> Интерполиэлектролитное комплексообразование сульфатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов в органической и водно-органической средах .....	23

### Х И М И Ч Е С К А Я Т Е Х Н О Л О Г И Я

(неорганических и органических веществ,  
теоретические основы)

<b>Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Козадерова О.А., Ким К.Б.</b> Энтальпия взаимодействия ионообменных гетерогенных мембран и их гранулированных аналогов с раствором нитрата аммония .....	29
<b>Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Свиридов А.В.</b> Извлечение индия из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами .....	35
<b>Прохорова А.А., Одинцова О.И., Авакова Е.О., Кузьменко В.А.</b> Применение метода Layer-by-Layer для иммобилизации акарицидных веществ на целлюлозных текстильных материалах .....	42
<b>Баранников М.В., Базаров Ю.М., Койфман О.И.</b> Исследование термических процессов, протекающих при нагревании растворов капролактама и его циклических олигомеров в аморфных областях полиамида-6 .....	47
<b>Дмитриев И.А., Глазунов А.В., Семейкин А.С., Голубчиков О.А., Пригорелов Г.А.</b> Синтез $\omega$ - <i>H</i> -перфторалканкарбоновых кислот окислением спиртов-теломеров $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ .....	51
<b>Лавлинская М.С., Шаталов Г.В., Мокшина Н.Я., Пахомова О.А., Кузнецов В.А.</b> Экстракция и рекстракция гистидина и рибофлавина сополимерами <i>N</i> -винилкапролактама с 1-винил- и 1-метакрилоил-3,5-диметилпиразолом .....	55
<b>Титов В.А., Шикова Т.Г., Смирнов С.А., Овцын А.А., Кузьмичева Л.А., Хлюстова А.В.</b> Газообразные продукты взаимодействия плазмы аргона с полиарамидом и полиэтилентерефталатом .....	61

<b>Кошелев В.Н., Тонконогов Б.П., Килякова А.Ю., Алексанян К.Г., Мовсумзаде Э.М., Алексанян Д.Р., Гличева К.Р.</b> Исследование влияния пигментов различного происхождения на антифрикционные свойства полимочевинных смазок .....	68
<b>Десятов А.В., Кручинина Н.Е., Ландырев А.М.</b> Высокопроизводительные микропористые мембраны в технологиях очистки морской воды .....	75
<b>Завадский А.Е.</b> Особенности рентгенографического анализа степени кристалличности полипропиленовых волокон .....	80
<b>Слепчук И., Семешко О.Я., Сарибекова Ю.Г., Кулиш И.Н., Горохов И.В.</b> Исследование влияния сшивающих агентов на характеристики пространственной сетки и свойства уретанового полимера.....	86
<b>Арипбаева А.Е., Мырхалыков Ж.У., Койфман О.И., Базаров Ю.М., Степанов С.Г.</b> Перспективное направление в области расчета и проектирования армирующих каркасов напорных пожарных рукавов на основе синтетических нитей.....	92

T 59 (7)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
T 59 (7)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA	2016

## CONTENTS

### REVIEWS

<b>Salamov A.Kh., Mikitaev A.K., Beev A.A., Beeva J.A., Ligidov M.Kh., Pakhomov S.I.</b> Polyaryleneethersulphones obtaining with reaction of nucleophilic substitution.....	4
---	---

### CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid  
and high-molecular compounds)

<b>Pogonin A.E., Pimenov O.A., Zhabanov Yu.A.</b> Molecular structure and vibration spectra of pivalic acid .....	17
<b>Smirnova N.N.</b> Interpolyelectrolyte complexation of sulfonate-containing aromatic poly- and copolyamides in organic and aqueous-organic media .....	23

### CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.  
Theoretical fundamentals)

<b>Niftaliev S.I., Peregudov Yu.S., Kozaderova O.A., Kim K.B.</b> Enthalpy of interaction of ion-exchange heterogeneous membranes and their granular analogues with ammonium nitrate solution.....	29
<b>Timofeev K.L., Maltsev G.I., Sviridov A.V.</b> Indium extraction from solutions with modified aluminosilicates .....	35
<b>Prokhorova A.A., Odintsova O.I., Avakova E.O., Kuzmenko V.A.</b> Application of Layer-by-Layer method for immobilization of acaricide agents on cellulosic textile materials .....	42
<b>Barannikov M.V., Bazarov Yu.M., Koifman O.I.</b> Investigation of thermal processes occurring at heating of caprolactam solutions and its cyclic oligomers in amorphous areas of polyamide-6.....	47
<b>Dmitriev I.A., Glazunov A.V., Semeikin A.S., Golubchikov O.A., Prigorelov G.A.</b> Syntheses of $\omega$ -H-perfluorine carboxylic acids by oxidation of alcohol-telomers $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ .....	51
<b>Lavinskaya M.S., Shatalov G.V., Mokshina N.Ya., Pakhomova O.A., Kuznetsov V.A.</b> Extraction and reextraction OF histidine and riboflavin by N-vinylcaprolactame copolymers with 1-vinyl- and 1-methacryloyl-3,5-dimethylpyroazole .....	55
<b>Titov V.A., Shikova T.G., Smirnov S.A., Ovtzyn A.A., Kuznicheva L.A., Khlustova A.V.</b> Gas products of argon plasma interaction with polyaramid and poly(ethylene terephthalate).....	61

<b>Koshelev V.N., Tonkonogov B.P., Kilyakova A.Yu., Aleksanyan K.G., Movsumzade E.M., Alexanyan D.R., Glicheva R.K.</b>	
Study of effect of different origin pigments on frictional properties of polyurea greases .....	68
<b>Desyatov A.V., Kruchinina N.E., Landyrev A.M.</b>	
High-performance microporous membranes in technologies of sea water purification .....	75
<b>Zavadskii A.E.</b>	
Features of X-ray analysis of crystallinity degree of polypropylene fibres .....	80
<b>Slepchuk I., Semeshko O.Ya., Saribekova Yu.G., Kulish I.N., Gorokhov I.V.</b>	
Research of influence of cross-linking agents on characteristics of spatial grid and properties of urethane polymer .....	86
<b>Aripbaeva A.E., Myrkhalykov Zh.U., Koifman O.I., Bazarov Yu.M., Stepnov S.G.</b>	
Perspective direction of calculation and design of reinforcing carcasses of tension fire hoses on basis of synthetic fibers .....	92

## ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

**Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:**

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и/или теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1,5 см. Объем статьи не должен превышать 12 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Рисунки, таблицы**, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам **на русском и английском языках** должны размещаться **в тексте статьи**. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 4-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30-и страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. **В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения**, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

4. **Структура статьи.** В верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем название статьи, расширенная аннотация полужирным курсивом (**аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи**), отражающая основное содержание статьи, ключевые слова статьи. Далее указывается вся предыдущая информация (ФИО автора, название, расширенная аннотация, ключевые слова) на английском языке. **Аннотация не должна быть меньше 300 слов!** Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы: введение, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы в 2 вариантах: 1 вариант включает русские и английские источники в оригинальном написании, 2 вариант – все источники должны быть указаны на английском языке. Под списком литературы справа указываются слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения неидентичности между бумажным и электронным носителями верным считается электронная версия статьи. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

**К статье должны быть приложены:**

1. Разрешение (направление) высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
2. Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
3. Договор о передаче авторских прав.
4. Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, название организации и подразделений, полный адрес организации с указанием индекса, телефон, e-mail) на русском и английском языках. Необходимо указать автора для переписки.

**СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ РАССМАТРИВАЮТСЯ ВНЕ ОЧЕРЕДИ**

**Оформление литературных ссылок**

**Все русскоязычные литературные источники должны быть указаны на русском и (ОТДЕЛЬНЫМ СПИСКОМ) на английском языках. Издания, которые не переводятся, необходимо указать транслитерацией в соответствии с общепринятыми международными правилами, в конце каждого такого источника должна стоять пометка (in Russian).**

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

### ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название статьи, *сокращенное название журнала*, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01. Например: **Мартьянов М.М.** Метод определения химического состава. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125. **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги переводится, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартьянов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с. **Martynov M.M.** Radiography of polymers (*переводится*). L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартьянов М.М.** Название доклада. Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартьянов М.М.** Название доклада. Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартьянов М.М.** А.С. 652487 РФ. Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартьянов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартьянов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.
- На диссертации и авторефераты ссылаться запрещается.

*При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников. Вместо символа «№» в английском языке ставится буква «N»*

Например: **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Heterocycles*. 2003. V. 7. N 11. P. 1603-1609. DOI: 10.6060/2012.01.01.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на непубликованные работы.**

### Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.
2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ**: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.
3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.
4. **Графические материалы выполняются черно-белыми!** Графики принимаются в редакторах **MS Excel, Origin**, структурные формулы в **ChemWind**. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате **jpg, tif**, разрешением для **черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi**.

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **11 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы (не буквами) *курсивным* шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований и этики научных публикаций, редакцией не рассматриваются и не возвращаются**

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**