

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

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXI**

**№ 13**

Москва  
2017

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

Рецензент:  
Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXI,  
У78 № 13 (194). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 100 с.

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

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2017», XXXI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический  
университет им. Д. И. Менделеева, 2017



## **ЖИЛИН Виктор Федорович** **К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ**

24 августа 2017 года доктору химических наук, профессору, заслуженному работнику высшего образования РФ, Почётному профессору РХТУ им. Д.И. Менделеева, академику Международной академии наук Высшей школы, многолетнему проректору РХТУ по учебной работе ЖИЛИНУ Виктору Федоровичу исполнилось 80 лет со дня рождения.

Виктор Федорович ЖИЛИН родился в 1937 г. в г. Москве, с отличием окончил в 1959 г. Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева по специальности “Химия и технология азотсодержащих соединений” и был распределен в институт для преподавательской работы. В МХТИ-РХТУ он прошел путь от студента кафедры ХТОСА, ассистента (1959-1967 г.), доцента (1967-1976 г.) и профессора. В 1965 г. он защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук, в 1978 г. — доктора химических наук. Ученое звание доцента ему было присвоено в 1968 г., профессора — в 1979 г.

Виктор Федорович ЖИЛИН – талантливый организатор, с 1968 по 1970 гг. был председателем профсоюзного комитета сотрудников института, деканом ИХТ факультета (1972-1976 г.), а с 1976 г. по 2007 проректором по учебной работе университета.

ЖИЛИН В.Ф. являлся крупным специалистом в области химии и технологии энергонасыщенных материалов. Под его руководством выполнены исследования кинетики и термохимии нитролиза гексаметилентетрамина, разработаны новые методы синтеза полинитросоединений ароматического ряда и нитраминов, выполнены работы по совершенствованию технологии этих соединений. Он автор более 200 публикаций, в том числе 18 авторских свидетельств, руководитель 8 кандидатских диссертаций, с 1959 г. разработал и прочитал ряд лекционных курсов, соавтор монографии и 13 учебных пособий по специальности.

Обладая огромной эрудицией, зная все тонкости учебного процесса, являясь профессионалом высочайшего класса в области образования, Виктор Федорович внес большой вклад в совершенствование учебного процесса в Университете, в разработку новых учебных планов, программ и рейтинговой системы контроля успеваемости студентов. Как проректор по учебной работе он пользовался высоким авторитетом среди коллег из родственных вузов России. Он был членом нескольких Диссертационных советов, членом экспертного совета ВАК РФ, председателем секции по энергонасыщенным материалам и изделиям Учебно-методического объединения по образованию в области химической технологии и биотехнологии.

ЖИЛИН В.Ф. награжден Орденом Почета (1996), Орденом «Знак почета» (1980), медалями: «За доблестный труд, «В ознаменование 100-летия со дня рождения В.И. Ленина» (1970), «Ветеран труда» (1984), «В память 850-летия Москвы» (1997).

# Содержание

## ***ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА ПО НАНОМАТЕРИАЛАМ И НАНОТЕХНОЛОГИИ***

Зайцева М.П., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА ТЭОС НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  $Fe_3O_4@SiO_2$ ..... 8**

Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю., Лаврентьева А.И., Мурашова Н.М., Юртов Е.В.

**КИНЕТИКА ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА ..... 10**

Чернышев И.Н., Сафронова Е.В., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

**СТРУКТУРА МАТЕРИАЛА МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА ЛАНТАНОИДА ..... 13**

Быданов Д.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕЛЯ, ОБРАЗОВАННОГО ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ  $SiO_2$ , НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ СТАБИЛИЗИРУЕМЫХ ИМИ ЭМУЛЬСИЙ ..... 16**

Полякова А.С., Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В КАПЛЯХ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ) ФОСФАТА НАТРИЯ..... 19**

Мищенко Е.В., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Бабусенко Е.С.

**ВЛИЯНИЕ ЦИТРАТА НАТРИЯ НА СИНТЕЗ Ag-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА ..... 22**

Трофимова Е.С., Шурыгина Д.А., Буюклы Д.М., Мурашова Н.М.

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ОБРАТНОЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА..... 25**

Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Широких С.А., Ракитин А.И., Анисимова Е.Д., Корчагина М.Г., Королёва М.Ю.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА НА РАЗМЕР ПОР ВЫСОКОПОРИСТОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА..... 28**

Добровольский Д.С., Беловощев Н.А., Насырова Л.А., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ С ДАЛЬНЕЙШИМ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ..... 31**

Каракатенко Е.Ю., Хайруллин А.И., Иванов П.И., Королева М.Ю.

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР ГИДРОКСИАПАТИТА, ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ..... 34**

Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М.

**ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ МИКРОЭМУЛЬСИЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ ТРИБУТИЛФОСФАТ ИЛИ ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНУЮ  
КИСЛОТУ ..... 37**

Новопольцева Т.С., Горбачевский О.С., Аистова А.А., Королёва М.Ю.

**ТВЕРДЫЕ ЧАСТИЦЫ ПАРАФИНА И СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ,  
СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ SPAN 80 И TWEEN 80 ..... 40**

Купцова М.Ю., Полякова А.С., Зайцева М.П., Шарапаев А.И., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К АГРЕГАЦИИ И СЕДИМЕНТАЦИИ  
МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ МАСЕЛ ..... 42**

Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Корчагина М.Г., Анисимова Е.Д.,  
Королёва М.Ю.

**ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ  
ВЫСОКОПОРИСТОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА..... 45**

Овчинников-Лазарев М.А., Королёва М.Ю., Спицын Б.В.

**ОЧИСТКА ДЕТОНАЦИОННОЙ АЛМАЗСОДЕРЖАЩЕЙ ШИХТЫ..... 48**

***СПЕЦИАЛЬНАЯ ХИМИЯ, ПОЖАРНАЯ ПРОМЫШЛЕННАЯ  
БЕЗОПАСНОСТЬ (ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ СПЕЦИАЛЬНОГО И  
ДВОЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ, ПОЖАРО- И ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ)***

Перекактова Е.С., Райкова В.М., Акинин Н.И.

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ  
САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ..... 52**

Давиденко А.С., Топчий М.А., Грибанов П.С., Асаченко А.Ф., Плешаков Д.В.

**ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ ТЕТРАНИТРАТ ЭРИТРИТА–ГЕКСАНИТРАТ  
СОРБИТОЛА ..... 55**

Евсеев Н.Е., Сизова А.А., Плешаков Д.В.

**ПРОСТОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С  
БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ НАПОЛНИТЕЛЯ ..... 57**

Баранова М. В., Шарифуллина Л.Р.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ К  
ИОНАМ ХРОМА (VI)..... 60**

Бедоева А.М., Ильичева Н.Н., Пчелинцев К.А.

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ КАУЧУКОВ НА  
ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ..... 63**

Чариков А.В., Попов П.В., Дубовик А.В.

**ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К УДАРУ СМЕСЕЙ НТО С ОКТОГЕНОМ..... 65**

Соболева Л.И., Михеев Д.И., Анников В.Э., Акинин Н.И.

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ УТИЛИЗИРУЕМЫХ ПОРОХОВ НА ДЕТОНАЦИОННЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕЗОПАСНЫХ В ОБРАЩЕНИИ ПОРОХОВЫХ ВОДНО-  
ГЕЛЕВЫХ СОСТАВОВ..... 68**

Перова А.Н., Подшивалкина Е.С., Илларионова Л.В., Аносова Е.Б., <b>ОЦЕНКА ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ И ТОКСИЧНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>71</b>
Хоанг Ч.Х., Синдицкий В. П., Смирнова А. Д., Юдин Н.В., Далингер И.Л. <b>ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА И ГОРЕНИЯ ИЗОМЕРОВ ДИНИТРОПИРАЗОЛА .....</b>	<b>74</b>
Шушпанов А.Н., Платонова С.А., Васин А.Я., Гаджиев Г.Г. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОХЛОРИДА 5- АМИНОЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ПОЛУПРОДУКТА СИНТЕЗА .....</b>	<b>78</b>
Терпугов Д.Г., Акинин Н.И., Монахов А.А. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УЛАВЛИВАНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ В ТРУБЧАТОЙ КОЛОННЕ .....</b>	<b>81</b>
Михайлова С.М., Шарифуллина Л.Р. <b>СОРБЦИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГАЗОВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ .</b>	<b>84</b>
Шведова А.В., Крутилин А.В., Сизов В.А., Денисюк А.П. <b>ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИТНЫХ ПОРОХОВ.....</b>	<b>87</b>
Шатохин А.А., Раков А.В., Сизов В.А., Помигуев М.И., Денисюк А.П. <b>МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ АЭРОЗОЛЬОБРАЗУЮЩЕГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И СМЕСИ <math>KNO_3</math> С <math>KClO_4</math>.....</b>	<b>90</b>
Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Рудаков Г.Ф., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СМЕСЕЙ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ .....</b>	<b>92</b>
Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Рудаков Г.Ф., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А. <b>ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И СПОСОБА ВВОДА МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....</b>	<b>94</b>
Илларионов А.А, Егоршев В.Ю. <b>ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУРЫ БОРСОДЕРЖАЩЕГО ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА.....</b>	<b>96</b>

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА ПО  
НАНОМАТЕРИАЛАМ И  
НАНОТЕХНОЛОГИИ**

УДК 66.091.1

Зайцева М.П., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА ТЭОС НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  $Fe_3O_4@SiO_2$** **Зайцева Мария Павловна**, аспирант, ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологий, e-mail:[zaytseva.maria.1993@mail.ru](mailto:zaytseva.maria.1993@mail.ru);**Мурадова Айтан Галандар кызы**, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологий;**Юртов Евгений Васильевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологий

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Наиболее распространенным за счет простоты и дешевизны исполнения способом получения структур  $Fe_3O_4@SiO_2$  типа ядро-оболочка является метод Штоббера. Посредством изменения количества тетраэтоксисилана в системе осуществляли контроль толщины оболочки  $SiO_2$ . Основываясь на расчетах по микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии выявлено, что с увеличением количества тетраэтоксисилана толщина оболочки увеличивается с 34 до 42 нм. Инфракрасная спектроскопия показала образование аморфной оболочки Si-O-Si на поверхности наночастицы магнетита.

**Ключевые слова:** наночастицы магнетита, оксид железа, наночастицы, магнетит, структура ядро-оболочка, наноструктура.

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE TEOS QUANTITY OF THE STRUCTURE  $Fe_3O_4@SiO_2$  FORMATION**

Zaytseva M.P., Muradova A.G., Yurtov E.V.

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

The most common method due to the simplicity and cheapness of the method for producing  $Fe_3O_4@SiO_2$  structures of the core-shell type is the Stobber method. The thickness of the  $SiO_2$  shell was controlled by changing the amount of tetraethoxysilane in the system. Based on the calculations of the photomicrographs of transmission electron microscopy, it was revealed that the thickness of the shells increases from 34 to 42 nm with an increase in the number of tetraethoxysilane. Infrared spectroscopy has shown the formation of an Si-O-Si amorphous shell on the surface of a magnetite nanoparticle.

**Keywords:** magnetite nanoparticles, iron oxide, nanoparticles, magnetite, core-shell structure, nanostructure.

Синтез и исследование свойств структур  $Fe_3O_4@SiO_2$  типа ядро-оболочка с контролируемой толщиной оболочки  $SiO_2$  являются приоритетными направлениями современной науки за счет создания на поверхности магнитной наночастицы инертной оболочки, препятствующей окислению наночастицы  $Fe_3O_4$  и позволяющей наилучшему их распределению в среде при создании композиционных материалов, содержащих магнитные наночастицы. Также возможна функционализация поверхности флуорофорами для использования в качестве средства для флуоресцентной магнитной дефектоскопии.

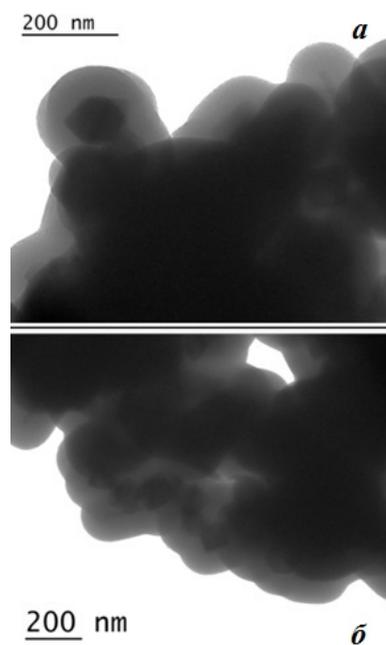
В настоящей работе исследовали влияние увеличения количества тетраэтоксисилана (ТЭОС) на толщину оболочки. Синтез наночастиц проводили в соответствии с методикой, представленной в работе [1]. Оболочку  $SiO_2$  на поверхности наночастицы  $Fe_3O_4$  получали по следующей методике:

1 – наночастицы диспергировали в бидистиллированной воде с ТЭОС (0.6, 0.8, 1.2 мл);

2 – добавляли изопропиловый спирт (соотношение вода/изопропиловый спирт = 1/10) и аммиак;

3 – полученную смесь механически перемешивали в течение 24 часов; 4 – осадок отделяли при помощи постоянного магнита, многократно промывали и сушили при комнатной температуре.

На основании ПЭМ микрофотографий (рис.1) были рассчитаны средние толщины оболочек диоксида кремния на поверхности наночастиц.



**Рис. 1** ПЭМ микрофотографии структур  $Fe_3O_4@SiO_2$  типа ядро-оболочка при добавлении различного количества ТЭОС: а) 0.8 мл, б) 0.6 мл

Средняя толщина оболочки  $\text{SiO}_2$  при введении в систему 0,6 мл ТЭОС составляла 34 нм; при добавлении 0,8 мл – 42 нм; при добавлении 1,2 мл оболочка формировалась как вокруг наночастиц, так и отдельно, не позволяя провести точный расчет. Наличие аморфной фазы на углах  $\theta$  от 10 до 25 ° подтверждено исследованиями рентгенофазового анализа.

Распределения (N, %) толщины оболочек ( $\delta$ , нм) по размерам представлены на рис. 2. Отклонение от средней толщины оболочки составило не более 10 % для обоих образцов.

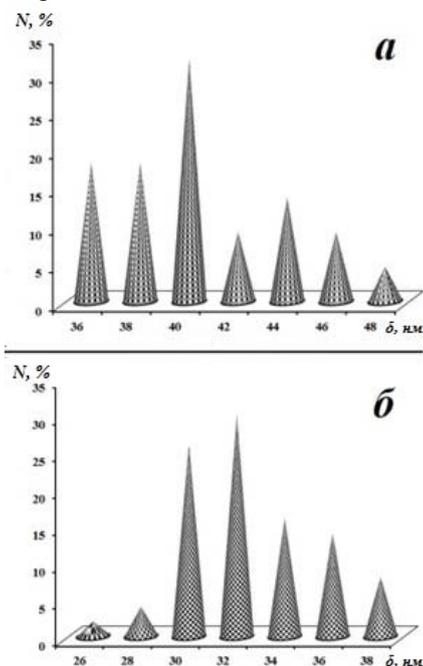


Рис. 2 Гистограммы распределения толщин оболочек  $\text{SiO}_2$  структур  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  типа ядро-оболочка при добавлении различного количества ТЭОС: а) 0,8 мл, б) 0,6 мл

Исследование методом ИК-Фурье спектроскопией показало, что пик максимума интенсивности (A), приходящийся на длину волны 1093-1101  $\text{cm}^{-1}$  (рис.3), характерен для соединений Si-O-Si.

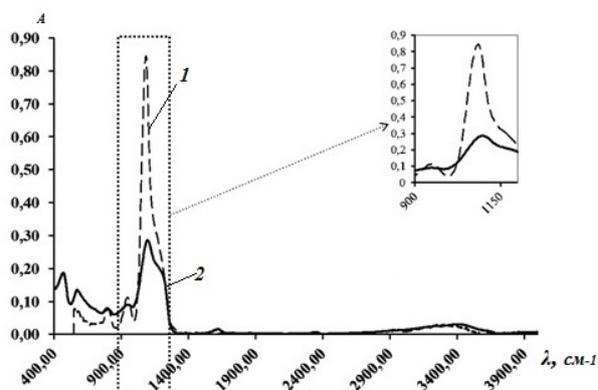


Рис. 3 Сравнение ИК – спектров структур  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  (2) типа ядро-оболочка и  $\text{SiO}_2$  (1)

В результате работы было выявлено влияние прекурсора оксида кремния на формирование структуры  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  типа ядро-оболочка.

Показано, что на поверхности магнетитового ядра присутствует аморфная фаза  $\text{SiO}_2$ . Выявлено, что для изменение толщины оболочки контролируется количеством прекурсора в системе.

На рис.4 приведены кривые изменения массы (ТГ), теплового потока (ДСК) и производная от кривой изменения массы (ДТГ) образца  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ; экзотермические пики направлены вниз.

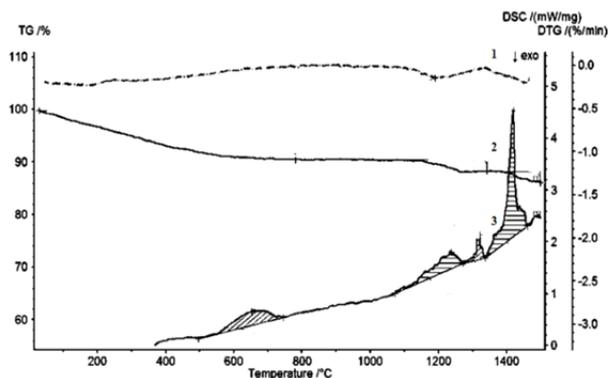


Рис. 4 Кривые ТГ (3), ДСК (2) и ДТГ (1) образца  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$

Сразу после начала измерения наблюдается значительное уменьшение массы образца (9,38% на первой стадии). При дальнейшем нагревании наблюдаются еще минимум две стадии потери массы: - вторая стадия - 2,14% массы. Пиковая температура: 1189,7°C на кривой ДТГ. - третья стадия - 2,19% массы, но по форме ТГ кривой и ДТГ кривой можно утверждать, что данный процесс не завершен до конца. На кривой ДСК наблюдаются несколько эндотермических тепловых эффектов. Первый эффект наблюдается при 651,3°C (температура пика). По форме пика видно, что протекают одновременно несколько процессов, сопровождающиеся поглощением теплоты. Энтальпия составляет 183,9 Дж/г. При дальнейшем нагревании наблюдаются эндотермические эффекты при 1.236,5°C и 1.318,7°C (температуры пика). Два пика достаточно хорошо разрешаются. Энтальпия составляет 162,3 Дж/г и 53,04 Дж/г соответственно. При дальнейшем нагревании при 1.419,1°C наблюдается комплексный процесс, состоящий из нескольких эффектов поглощения теплоты, основным из которых, возможно, является процесс плавления. Общая энтальпия 432,9 Дж/г. Таким образом, сравнивая количество стадий изменения массы, температуры фазовых переходов, можно утверждать, что образуется структура  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  типа ядро-оболочка.

#### Список литературы

1. Muradova A.G., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I., Yurtov E.V., Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles obtained by ageing method // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects – 2016. – 509. – С. 229-234.

УДК 544.773.33

Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю., Лаврентьева А.И., Мурашова Н.М., Юртов Е.В.

## КИНЕТИКА ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА

**Трофимова Екатерина Сергеевна**, аспирант, ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: [kat15ka@mail.ru](mailto:kat15ka@mail.ru);

**Костюченко Мария Юрьевна**, магистрант 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

**Лаврентьева Анна Игоревна**, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

**Мурашова Наталья Михайловна**, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

**Юртов Евгений Васильевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Проведено сравнение кинетики высвобождения водорастворимых лекарственных веществ с использованием модельной системы с водорастворимым красителем Родамином С. Метод равновесного диализа через полупроницаемую целлюлозную мембрану с размером пор 3,5 кДа показал, что на начальных этапах времени скорость высвобождения Родамина С из микроэмульсии сопоставима со скоростью высвобождения красителя из жидких кристаллов. С течением времени скорость высвобождения из жидких кристаллов существенно замедляется, что объясняется различием в вязкости микроэмульсии и жидких кристаллов. Полученные данные позволяют предложить наноструктурированные составы для медицины и косметики.*

**Ключевые слова:** микроэмульсия, жидкие кристаллы, лецитин, высвобождение лекарственного вещества, наноструктурированные системы, наномедицина.

## KINETICS OF DRUG RELEASE FROM LECITHIN-BASED LIQUID CRYSTALS AND MICROEMULSION

Trofimova E.S., Kostuchenko M.Yu., Lavrenteva A.I., Murashova N.M., Yurtov E.V.

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

*The kinetics of the release of water-soluble drug substances using a model system with a water-soluble dye Rodamin C was compared. The equilibrium dialysis method through a semipermeable cellulose membrane with a pore size of 3.5 kD showed that at the initial time stages the rate of release of Rodamine C from the microemulsion is comparable to the release rate of the dye from a liquid crystals. With the passage of time, the rate of release from the liquid crystals is significantly slowed down, which is explained by the difference in the viscosity of the microemulsion and liquid crystals. The obtained data allow us to propose nanostructured compositions for medicine and cosmetics.*

**Keywords:** microemulsion, liquid crystals, lecithin, drug release, nanostructured systems, nanomedicine.

Самоорганизующиеся наноструктуры, образованные лецитином и другими фосфолипидами - лецитиновые органогели, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы могут использоваться в качестве носителей для трансдермальной доставки лекарственных веществ. В отличие от липосом, эти наноструктуры являются термодинамически стабильными (лиофильными коллоидными системами), они образуются самопроизвольно при смешивании необходимых компонентов и при неизменном составе и температуре могут существовать неограниченно долго. Следствием термодинамической стабильности являются достоинства этих носителей с точки зрения технологии - простые методы получения, зависимость свойств только от состава системы и их независимость от условий смешивания

компонентов, возможность длительных сроков хранения [1].

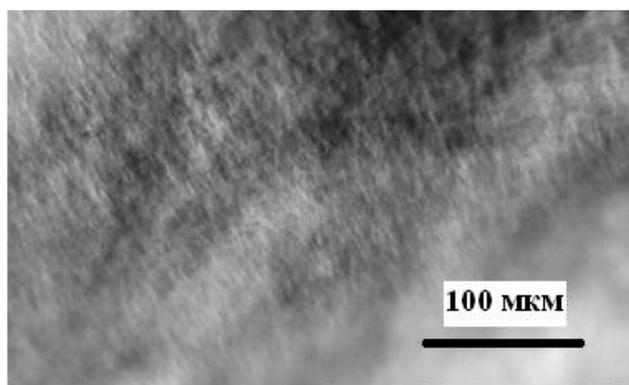
Микроэмульсии – термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, содержащие капли нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). В системах лецитин – масло – вода, т.е. в отсутствии соПАВ, лецитин не образует микроэмульсии. Для тройных систем лецитин – алифатический углеводородный растворитель – вода характерно образование других наноструктур – лиотропных жидких кристаллов и лецитиновых органогелей.

Лиотропные жидкие кристаллы лецитина существуют в бинарных системах лецитин - полярный растворитель и в тройных системах лецитин - вода - масло в области высоких

концентраций фосфолипида и средних концентраций воды и масла.

Целью работы являлось сравнение кинетики высвобождения лекарственных веществ из самоорганизующихся наноструктурированных систем на основе лецитина.

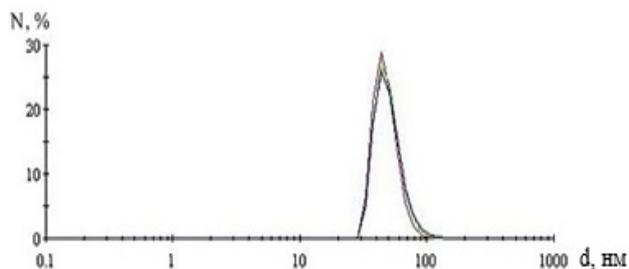
Для сравнения скорости высвобождения лекарственного вещества использовались микроэмульсия и жидкий кристалл на основе лецитина, описанные в [2] и [3], соответственно. Гомогенность образца жидкого кристалла и наличие жидкокристаллической структуры определяли методом поляризационной микроскопии с помощью микроскопа «AxioStarplus» для наблюдения в проходящем свете (Zeiss, Германия) с цифровой фотокамерой «Canon» (рисунок 1).



**Рис.1.** Микрофотография образца жидкокристаллической композиции для трансдермальной доставки биологически активных веществ, полученная методом поляризационной микроскопии через скрещенные поляризаторы

На микрофотографии видна текстура образца, характерная для лиотропных жидких кристаллов ламеллярного строения.

Наличие наноструктуры и размер капель микроэмульсии определяли методом динамического светорассеяния (фотон-корреляционной спектроскопии) с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). На рисунке 2 представлена зависимость распределения числа частиц (N,%) по размеру.



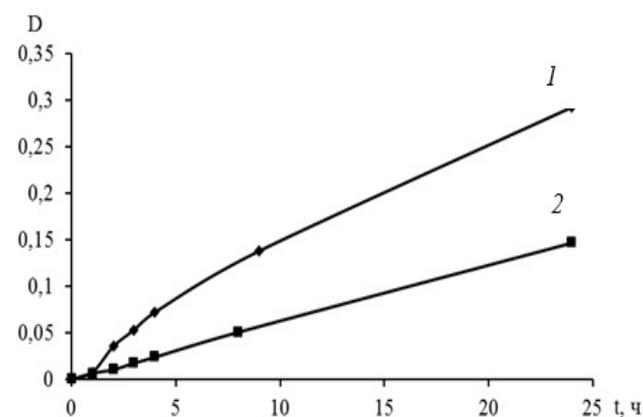
**Рис.2.** Гидродинамический диаметр капель микроэмульсии при  $t=25^{\circ}\text{C}$

Средний гидродинамический диаметр капель микроэмульсии составил 43 нм. Такой размер капель является характерным для микроэмульсий.

Одной из важнейших биофармацевтических характеристик любой лекарственной формы является высвобождение лекарственного вещества. Унифицированного теста, позволяющего оценить профиль высвобождения лекарственного вещества, в настоящее время, не разработано. Однако на стадии фармацевтической разработки возможно использовать методы, основанные на диализе. Чаще всего применяют метод равновесного диализа через полупроницаемую мембрану [4]. Для определения кинетики высвобождения водорастворимых лекарственных веществ была использована модельная система с водорастворимым красителем Родамином С. Для диализа была использована регенерированная целлюлозная трубчатая мембрана Cellu-Sep (MFPI, США) с размером пор 3,5 кДа. Размер диализного мешка составлял 4,6×5 см, масса образца, помещенного в диализный мешок была равна 5 г, объем дистиллированной воды, в которую переносили краситель – 500 мл, концентрация красителя в микроэмульсии и жидком кристалле – 0,2 мас. %.

Определение интенсивности высвобождения родамина проводилось с помощью спектрофотометра Cary 50 (Varian, США), полученные данные представлены на рисунке 3 в виде зависимости оптической плотности (D) от времени (t, ч).

Согласно полученным данным, скорость высвобождения Родамина С из жидкого кристалла в первый час сопоставима со скоростью высвобождения Родамина С из микроэмульсии, разница в значениях оптической плотности составила около 15%. Далее скорость высвобождения родамина С из жидкого кристалла становится существенно ниже. Это можно объяснить различием в коэффициенте диффузии Родамина С в объеме жидкого кристалла по сравнению с микроэмульсией, что связано с различной вязкостью систем.



**Рис.3.** Профиль высвобождения Родамина С в 1 – микроэмульсии и 2 – жидком кристалле в зависимости от времени

Для определения различия в вязкости между исследованными жидким кристаллом и микроэмульсией были построены зависимости динамической вязкости ( $\eta$ , Па\*с) от скорости сдвига ( $\dot{\gamma}$ , с<sup>-1</sup>) (кривые течения) каждой системы, представленные на рисунке 4. Вязкость исследовали при помощи ротационного вискозиметра с коаксиальными цилиндрами «Rheotest 2» (Германия) в диапазоне скоростей сдвига для микроэмульсии - от 3,0 до 1312 с<sup>-1</sup>, для жидкого кристалла - от 0,1667 до 81,02 с<sup>-1</sup> при температуре 25 °С.

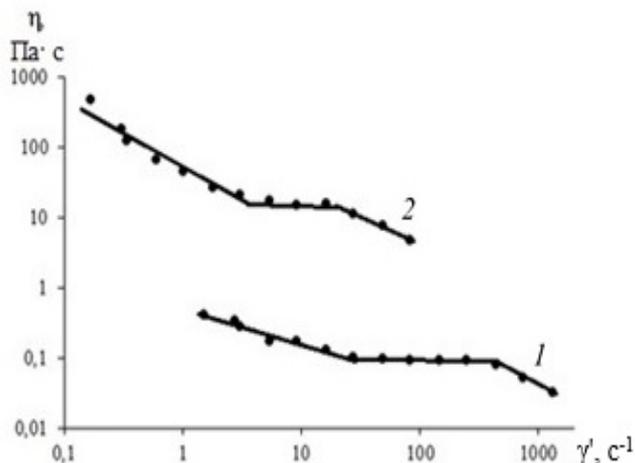


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости образцов 1 – микроэмульсии и 2 – жидкого кристалла от скорости сдвига

Как видно из графика, вязкость исследуемых систем отличается на 3 порядка. Такое существенное различие вязкости объясняет различие в

наблюдаемых скоростях высвобождения родамина С из микроэмульсии и жидкого кристалла.

Полученные данные позволяют предложить наноструктурированные составы для медицины и косметики, предназначенные для быстрого высвобождения лекарственных веществ на основе микроэмульсии и для создания средств пролонгированного действия с медленным высвобождением действующих веществ на основе лиотропных жидких кристаллов лецитина.

#### Список литературы

1. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Лецитиновые органогели как перспективные функциональные наноматериалы // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т.10, № 7-8. – С. 5-14.
2. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Композиция на основе лецитина // Патент России № 2620250. 2017. Бюл. № 15.
3. Костюченко М.Ю., Юсупова Р.Н., Мурашова Н.М. Влияние растительных масел на вязкость жидкокристаллической композиции для трансдермальной доставки биологически активных веществ // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – Т. XXX, № 12 (181). – С.34-36.
4. Фармацевтическая разработка: концепция и практические рекомендации. Научно – практическое руководство для фармацевтической отрасли / Под ред. Быковского С.Н. и др. – М. Изд-во Перо, 2015. – 472 с.

УДК 541.18

Чернышев И.Н., Сафронова Е.В., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

## СТРУКТУРА МАТЕРИАЛА МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА ЛАНТАНОИДА

**Чернышев Илья Николаевич**, студент 4 курса химико-технологического факультета;

**Сафронова Евгения Вячеславовна**, магистрант факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Голубина Елена Николаевна**, д.х.н., и.о. профессора кафедры «Фундаментальная химия»;

**Кизим Николай Федорович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Фундаментальная химия», e-mail: nphk@mail.ru

Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

301665 Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8.

*Показано, что материал межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов является неоднородным, прослеживаются участки с аморфной и кристаллической структурой. Определены параметры кристаллической решетки и их изменение в зависимости от природы разбавителя и лантаноида.*

**Ключевые слова:** кислота ди-(2-этилгексил)фосфорная, кристалличность, лантаноид, образования межфазные, решетка кристаллическая, структур

## THE STRUCTURE OF MATERIAL INTERFACIAL FORMATION ON BASED DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHATE LANTHANIDES

Chernyshev I.N., Safronova E.V., Golubina E.N., Kizim N.F.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russia

*It is established that in the material interfacial formation on based di-(2-ethylhexyl)phosphate lanthanides retraced the area with amorphous and crystal structure. It if determinates the parameters of the crystal structure and its change with nature of solvent and lanthanides.*

**Keywords:** di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, crystallinity, lanthanide, interfacial formation, crystal lattice, structure

Если водный раствор одного реагента привести в контакт с раствором другого реагента в органическом разбавителе, несмешивающимся с водой, то в результате химической реакции, локализованной вблизи межфазной поверхности, образуется малорастворимое соединение как в водной фазе, так и в органической, которое будет накапливаться в переходном слое системы. Такой подход к получению наноматериалов известен в литературе, как метод «снизу-вверх». В частности, такая ситуация реализуется, если в качестве водорастворимого реагента используется раствор соли Ln(III), а в качестве реагента, растворимого в несмешивающемся с водой органическом растворителе, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК). Образование структурированного слоя толщиной до нескольких десятков микрометров при контакте водного раствора Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с раствором Д2ЭГФК в декане наблюдали авторы работ [1,2]. Возможность использования экстракционной системы для синтеза наноматериалов была отмечена Е.В. Юртовым [3]. Нами выделены межфазные образования в экстракционной системе с Ln(III) и

Д2ЭГФК и изучены их некоторые физико-химические свойства [4-7].

Целью настоящей работы являлось установление параметров кристаллической решетки материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов, определение размера кристаллита и доли кристалличности.

Образцы материала межфазных образований получены по следующей методике. В стеклянную ячейку наливали 8 мл водного раствора соли. На границу раздела раствор / воздух помещали кольцо диаметром ~ 3 мм, сформированное на конце платинового провода (Ø 0.3 мм). Плоскость кольца находилась на границе раздела фаз. Затем аккуратно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора Д2ЭГФК в разбавителе. Через заданный промежуток времени от начала опыта с межфазной поверхности извлекали кольцо с фрагментом материала межфазного образования. Извлеченный фрагмент промывали водой и разбавителем. Отмытый и высушенный фрагмент хранили в закрытом боксе.

Для определения структуры межфазных образований регистрировали их рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-3 с  $\text{CuK}\alpha$  - излучением и графитовым монохроматором на отраженном пучке. Источник рентгеновского излучения со следующими параметрами: длина волны рентгеновского излучения  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , система  $\text{Cu/K}$  анод – электрод, напряжение на электродах 30 кВ, сила тока 30 мА, углы  $2\theta$  в диапазоне  $3-50^\circ$ , шаг изменения угла  $0,02^\circ$  с экспозицией 0,6; скорость  $2^\circ/\text{мин}$ ; графитовый монохроматор перед детектором.

Средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеивания) оценивали по уравнению Селякова-Шеррера (1):

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (1),$$

где  $K = 0,94$  – коэффициент, зависящий от формы блоков,

$D$  – размер кристаллита,  $\text{\AA}$ ,

$\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте,  $\text{рад}2\theta$

$\theta$  – положение центра тяжести рефлекса,  $\text{град}\theta$ .

При экстракции  $\text{Ln(III)}$  растворами Д2ЭГФК в переходной области образуется средняя соль ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, нерастворимая ни в водной, ни в органической фазах и способная накапливаться в переходной области [8]. В данном случае переходную область можно рассматривать в качестве микрореактора для синтеза наноматериалов с заданным размером частиц. Стабилизатором является Д2ЭГФК, которая обладает поверхностно-активными свойствами.

Данные рентгенофазового анализа (рис. 1, рис. 2) показывают, что материал межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида является неоднородным, прослеживаются участки с аморфной и конденсационной структурой.

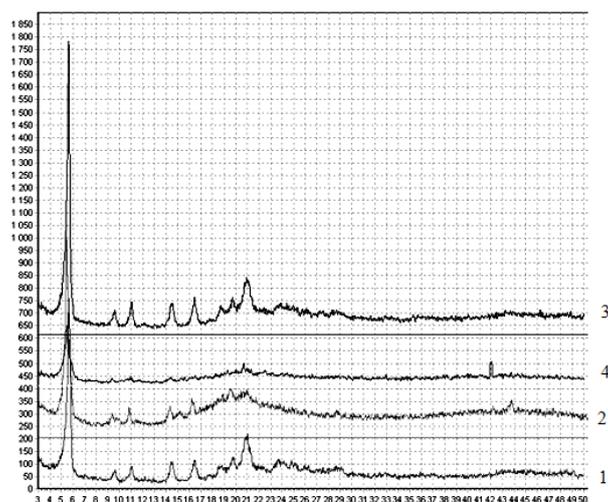


Рис. 1. Рентгенограммы материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата гольмия, синтезированного в системе с гексаном (1), октаном (2), деканом (3) и толуолом (4)

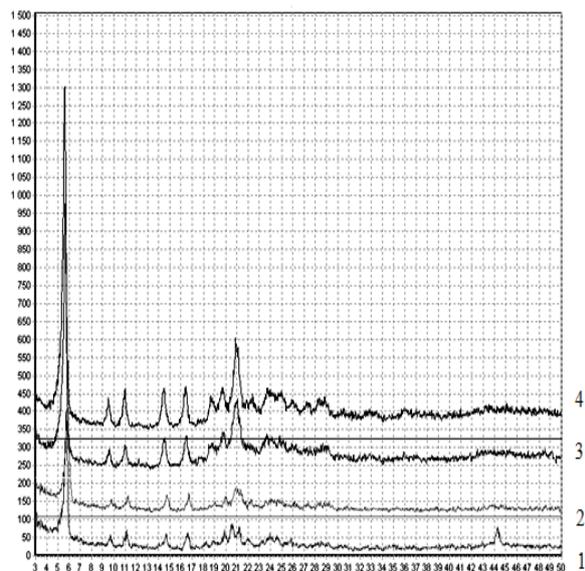


Рис. 2. Рентгенограммы материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида  
1 – Pr(III), 2 – Eu(III), 3 – Ho(III), 4 – Yb(III) в системах с Д2ЭГФК в гексане

Результаты обработки рентгенограмм DICVOL - методом последовательного разложения представлены в таблице 1. Для конденсационной структуры определены параметры «а», «b» и «с» и углы (таблица 1). Основой конденсационной структуры являются линейные полимеры, в которых грани связаны между собой мостиковыми связями  $\text{Ln}-(\text{O}-\text{P}-\text{O})_3 - \text{Ln}$ .

Полученные данные показывают, что на параметры кристаллической решетки, долю кристалличности и размер кристаллита влияют природа РЗЭ и разбавителя Д2ЭГФК. По мере перехода в ряду лантаноидов от лантана к лютецию формируется материал межфазных образований с меньшим размером кристаллита и с большей долей кристалличности. Это обусловлено лантаноидным сжатием, которое является причиной формирования более прочной структуры. В ряду алифатических углеводородов максимальная доля кристалличности обнаружена для материала межфазных образований, полученного в системе с гексаном в качестве разбавителя Д2ЭГФК.

Таблица 1. Результаты расчета параметров решетки DICVOL методом и размера кристаллитов по уравнению Селякова-Шеррера

Ln(III)	Растворитель	a, нм	b, нм	c, нм	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Размер кристаллита, нм	Доля кристалличности, %
Ho(III)	гексан	1.03	1.28	1.35	100.0	116.1	73.29	16,2 ÷ 22,9	29,8
	гептан	1.05	1.38	1.33	109.3	107.9	74.23	21,5 ÷ 27,0	25,8
	октан	1.07	1.85	1.32	92.3	108.2	89.3	25,5 ÷ 26,0	21,8
	нонан	1.10	2.43	1.29	92.4	114.1	94.4	28,2 ÷ 33,3	18,7
	декан	1.20	2.45	1.29	90,0	90.6	90.0	37,6 ÷ 43,2	13,3
	толуол	0.73	0.7	0.98	71.2	82.9	64.3	21,0 ÷ 22,0	23,2
Pr(III)	гептан	0.80	2.02	1.78	90.0	91.5	90	40,3 ÷ 64,1	18,7
Eu(III)		0.93	1.75	1.33	92.4	101.3	79.2	27,6 ÷ 36,5	22,7
Yb(III)		1.07	1.13	1.12	94.8	112.3	70.1	18,0 ÷ 18,8	27,3

Таким образом, материал межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов является неоднородным прослеживаются участки с аморфной и кристаллической структурой. Определены параметры кристаллической решетки и их изменение в зависимости от природы разбавителя и РЗЭ.

#### Список литературы

1. Юртов Е.В., Мурашова Н.М., Даценко А.М. Гелеобразование при экстракции тербия ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51, № 4. – С. 728 - 734.

2. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Гели, микроэмульсии и жидкие кристаллы в экстракционных системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Химическая технология. – 2006. – № 6. – С. 26 - 31.

3. Юртов Е.В. Структурообразование в экстракционных системах // Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость-жидкость.

Сб. научн. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. С. 84 - 95.

4. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. Свойства межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида // Журн. физич. химии. – 2014. – Т. 88, № 9. – С. 1429 - 1434.

5. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Свойства материала, образующегося в переходном слое экстракционной системы при извлечении редкоземельных элементов // Журн. физич. химии. – 2013. – Т. 87, № 3. – С. 517-522.

6. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Межфазные образования в экстракционных системах с ДЭГФК или ТБФ// Радиохимия. – 2016. – Т. 58, № 3. – С. 248–254.

7. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Способ получения лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // Патент России № 2534012. 2014. Бюл. № 33.

8. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Накапливание некоторых редкоземельных элементов в динамическом межфазном слое экстракционной системы. // Химическая технология. – 2009. – Т. 10, № 5. – С. 296-301.

УДК 544.773

Быданов Д.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕЛЯ, ОБРАЗОВАННОГО ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ $\text{SiO}_2$ , НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ СТАБИЛИЗИРУЕМЫХ ИМИ ЭМУЛЬСИЙ

Быданов Дмитрий Александрович аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: bidanov.dmitry@yandex.ru;

Королёва Марина Юрьевна д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Юртов Евгений Васильевич член-корр., РАН, д.х.н., профессор, зав. кафедрой наноматериалов и нанотехнологии;

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе были получены прямые эмульсии, стабилизированные гелем, образованным противоположно заряженными наночастицами  $\text{SiO}_2$ . Объемное соотношение наночастиц в смеси Ludox HS-30/Ludox CL варьировалась от 1:1 до 3:1.  $\zeta$ -потенциалы наночастиц в исходных золях Ludox CL и Ludox HS-30 составляли +53 и -45 мВ, соответственно. Было показано, что образование наиболее устойчивых к обратной седиментации эмульсий происходило в смеси наночастиц с объемным соотношением равным 2:1.

**Ключевые слова:** эмульсии Пикеринга, наночастицы, Ludox CL, Ludox HS-30,  $\zeta$ -потенциал, гетероагрегаты, гель, синерезис.

## INFLUENCE OF GEL STRUCTURE FORMED BY OPPOSITELY CHARGED $\text{SiO}_2$ NANOPARTICLES ON SEDIMENTATION STABILITY OF EMULSIONS

Bidanov D.A., Koroleva M.Y., Yurtov E.V.

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

W/O emulsions stabilized by a gel formed by oppositely charged  $\text{SiO}_2$  nanoparticles were obtained. The volume ratio of nanoparticles in the Ludox HS-30 / Ludox CL mixture ranged from 1:1 to 3:1. The nanoparticle  $\zeta$ -potentials in the initial sols of Ludox CL and Ludox HS-30 were of +53 and -45 mV. It was shown that the formation of the most resistant to sedimentation emulsions occurred in a mixture of nanoparticles with a volume ratio 2:1.

**Keywords:** Pickering emulsions, nanoparticles, Ludox CL, Ludox HS-30,  $\zeta$ -potential, heteroaggregates, gel, syneresis.

При стабилизации эмульсий на поверхности капель дисперсной фазы образуется слой твёрдых частиц, который может иметь различную структуру. Согласно литературным данным [1], между каплями возможно формирование следующих структур: монослой частиц, бислой частиц и разветвленная сетка, состоящая из агрегатов частиц (рис. 1).

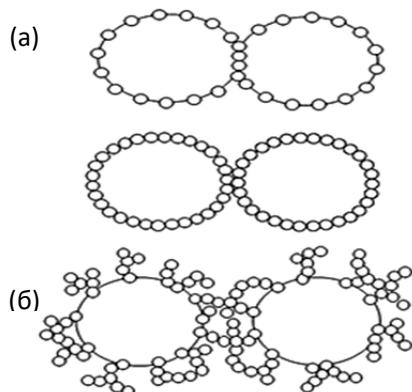


Рис. 1. Структуры стабилизирующего слоя частиц, образующиеся между каплями дисперсной фазы в эмульсии:

(а) монослой, (б) бислой и (в) разветвлённая сетка агрегатов

Стабилизация капель эмульсии монослоем твёрдых частиц (рис. 1 а) происходит только в том случае, если краевой угол смачивания частиц водной фазой  $<90^\circ$  (обычно от  $30^\circ$  до  $70^\circ$ ) [2,3]. Монослой частиц стабилизирует жидкую пленку между каплями, предотвращая их коалесценцию, хотя капли вне области контакта могут быть не полностью покрыты частицами. Увеличение концентрации стабилизирующих частиц в системе до определенного предела приводит к формированию на поверхности капель плотно упакованного слоя частиц и бислоя в области контакта таких капель (рис. 1 б). Стабилизация капель разветвлённой сеткой агрегатов может происходить в случае агрегации частиц в дисперсионной среде (рис. 1в). При этом образуется трёхмерная сетка частиц, препятствующая движению и, как следствие, агрегации капель [4,5].

В данной работе было исследовано влияние старения геля (синерезиса), образующегося в смеси наночастиц Ludox HS-30 и Ludox CL на седиментационную устойчивость стабилизируемых им эмульсий. Для получения эмульсий были использованы следующие реактивы: углеводородное масло (Britol 20, USP), Ludox CL (30 мас.% суспензия в воде, Aldrich), Ludox HS-30 (30 мас.%

суспензия в воде, Aldrich), бидистиллированная вода.

В качестве дисперсной фазы было использовано углеводородное масло, объемная доля которого в эмульсиях составляла 0,5. Дисперсионная среда состояла из бидистиллированной воды. Суммарная концентрация наночастиц SiO<sub>2</sub> в непрерывной фазе составляла 3 мас.%. Объемное соотношение наночастиц Ludox HS-30/Ludox CL варьировалось от 1:1 до 3:1. pH дисперсий наночастиц и дисперсионной среды эмульсий не регулировался.

Значения  $\zeta$ -потенциалов наночастиц Ludox HS-30 и Ludox CL, а также их смесей измерялись при помощи лазерного анализатора Zetasizer Nano ZS (табл. 1).

Таблица 1. Значения  $\zeta$ -потенциалов наночастиц и их смесей

Объемное соотношение наночастиц Ludox HS-30/Ludox CL	0:1	1:1	2:1	3:1	1:0
$\zeta$ -потенциал, мВ	53	45	6	-43	-45

Наночастицы диоксида кремния в золях Ludox HS-30 и Ludox CL имели противоположный заряд, поэтому в смесях данных наночастиц происходило образование гетероагрегатов.  $\zeta$ -потенциал был наименьшим при объемном соотношении Ludox HS-30 и Ludox CL, близком к 2:1, поэтому при данном соотношении наночастицы были неустойчивы к агрегации. Гетероагрегация наночастиц приводила к образованию агрегатов с сетчатой структурой, т.е. к образованию геля в объеме водной фазы.

С течением времени протекал синерезис геля, образованного наночастицами, и высвобождение части дисперсионной среды из структурной сетки геля. С помощью анализатора устойчивости коллоидных систем (Multiscan MS 20) были определены зависимости изменения интенсивности проходящего через смеси наночастиц света от высоты столба суспензии (рис. 2).

В суспензиях с объемным соотношением наночастиц Ludox HS-30/Ludox CL, равным 1:1, (рис. 2 а) медленно протекала агрегация наночастиц SiO<sub>2</sub>. Образованию агрегатов соответствовали горизонтальные участки на профилях седиментации, положение которых изменялось со временем. Агрегация наночастиц протекала медленно, так как  $\zeta$ -потенциал агрегатов составлял +45 мВ. С течением времени происходило формирование гелеобразной структуры, при этом на профилях появлялись вертикальные линии. Через ~20 сут гелеобразная структура была сформирована, и в дальнейшем протекал синерезис - положение границы между гелем и выделившейся водной фазой смещалось по высоте от верхнего уровня ко дну сосуда с суспензией. Следует отметить, что образование структуры геля при данном соотношении наночастиц происходило медленно, за 25 сут гель уплотнился только на ~5 об.%.

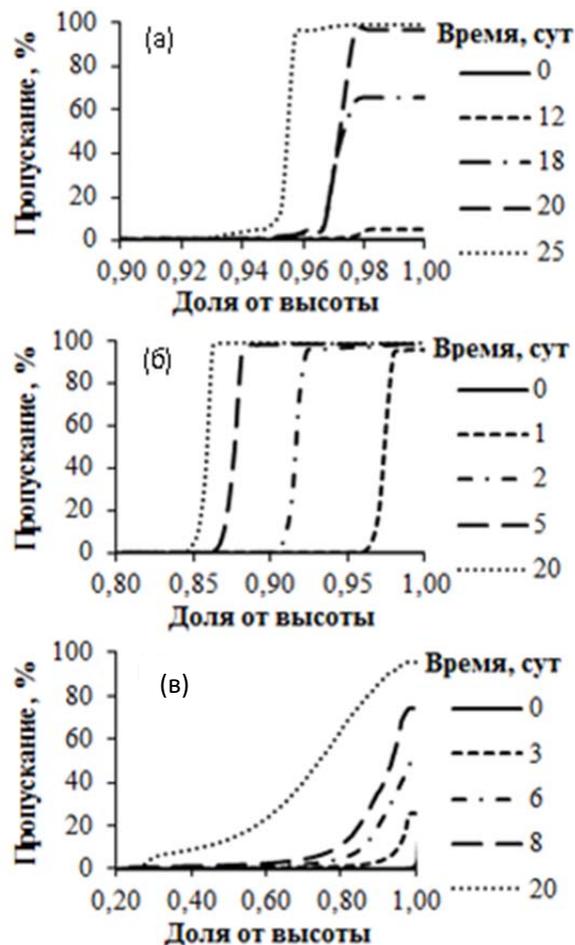


Рис. 2. Профили седиментации в смесях зольей Ludox HS-30/Ludox CL. Объемное соотношение наночастиц в смеси (а) 1:1, (б) 2:1, (в) 3:1. Суммарная концентрация наночастиц – 3 мас.%

С ростом объемного соотношения наночастиц Ludox HS-30/Ludox CL до 2:1 заряд агрегатов снижался практически до нулевых значений. В таких системах быстро протекала агрегация наночастиц SiO<sub>2</sub>, и в течение 1 сут происходило образование гелеобразной структуры в объеме водной фазы. С течением времени протекал синерезис, за 20 сут гель уплотнился на ~15 об.%(рис. 2 б).

При объемном соотношении Ludox HS-30/Ludox CL, равном 3:1 преимущественно протекала агрегация (рис. 2 в).

При изучении седиментационной устойчивости эмульсий, стабилизированных смесями наночастиц с объемными соотношениями Ludox HS-30/Ludox CL 1:1, 2:1 и 3:1, были получены следующие результаты.

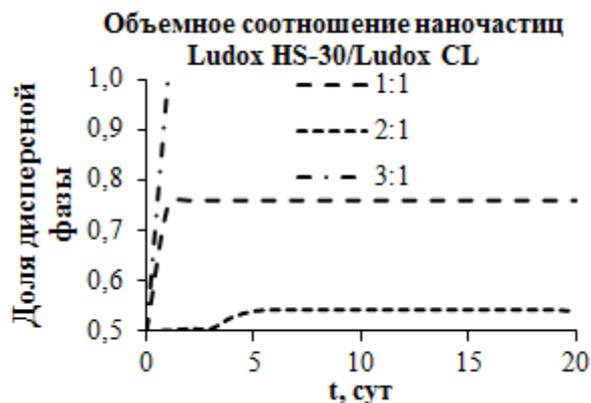


Рис. 3. Зависимости изменения доли дисперсионной среды в эмульсиях от времени. Суммарная концентрация наночастиц – 3 мас.%, начальная доля дисперсионной фазы – 0,5

Наиболее устойчивыми к обратной седиментации и последующему отслаиванию водной фазы были эмульсии с объемным соотношением наночастиц Ludox HS-30/Ludox CL, равным 2:1 (рис. 3). Доля дисперсионной фазы в таких эмульсиях увеличивалась незначительно от 0,50 до 0,54 за 20 сут. Высокая устойчивость данных эмульсий обусловлена быстрым образованием структуры геля, состоящего из наночастиц  $\text{SiO}_2$ , в дисперсионной среде эмульсий.

Из-за медленного образования геля при объемном соотношении наночастиц 1:1 эмульсии были неустойчивы к обратной седиментации. Доля дисперсионной фазы в таких эмульсиях возрастала до 0,76 в течение 2 сут и затем оставалась практически неизменной.

В дисперсионной среде эмульсий с объемным соотношением наночастиц Ludox HS-30/Ludox CL, равным 3:1, не происходило образование геля из наночастиц  $\text{SiO}_2$ , поэтому такие эмульсии были неустойчивы к обратной седиментации и

последующей коалесценции. В течение 1 сут после получения таких эмульсий происходило их расслаивание.

Таким образом, для стабилизации эмульсий противоположно заряженными наночастицами  $\text{SiO}_2$  необходимо образование сплошной структуры геля, состоящего из наночастиц, в объеме дисперсионной среды.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4702.2017 и РФФИ - грант 16-03-00658.

#### Список литературы

1. Binks B.P. Particles as surfactants: similarities and differences // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* — 2002. — Vol. 7. — P. 21–41.
2. French D.J., Taylor P., Fowler J., Clegg P.S. Making and breaking bridges in a Pickering emulsion // *J. Colloid Interface Sci.* — 2015. — Vol. 441. — P. 30–38.
3. Koroleva M.Y., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Paraffin wax emulsions stabilized with polymers, surfactants and nanoparticles // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* – 2017. — Vol. 51, No 1. – P. 125-132.
4. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bidanov D.A., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // *Resource-Efficient Technologies*. — 2016. — Vol. 2, No 4. — P. 233–239.
5. Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение прямых эмульсий, стабилизированных смесью положительно и отрицательно заряженных наночастиц  $\text{SiO}_2$  в кислой среде // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2016. — Т. 30, № 12 (181). — С. 9-11.

УДК 544.77.022.532

Полякова А.С., Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В КАПЛЯХ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ) ФОСФАТА НАТРИЯ

Полякова Анастасия Сергеевна, магистрант 2 курса кафедры нанотехнологии и наноматериалов, e-mail: [anast.polya@gmail.com](mailto:anast.polya@gmail.com);

Левчишин Станислав Юрьевич, к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии;

Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент кафедры нанотехнологии и наноматериалов

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Исследовано распределение воды в каплях микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия в декане методом ИК-Фурье спектроскопии. Проанализировано влияние доли воды, связанной с ионами поверхностно-активных веществ, на сольубилизационную ёмкость микроэмульсий с различной концентрацией ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты.*

**Ключевые слова:** микроэмульсия, наноструктурированная система, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, связанная (гидратная) вода, ИК-Фурье спектроскопия

## DISTRIBUTION OF WATER STATES IN DROPLETS OF SODIUM BIS-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHATE MICROEMULSION

Polyakova A.S., Levchishin S.Yu., Murashova N.M.

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

*The distribution of water states in droplets of sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion has been studied by using Fourier Transform Infrared spectroscopy. The effect of mole fraction of bound water on the solubilisation capacity of microemulsions with various bis-(2-ethylhexyl)phosphosphoric acid content has been investigated.*

**Keywords:** microemulsion, nanostructured system, sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate bis-(2-ethylhexyl)phosphosphoric acid, bound water, Fourier Transform Infrared spectroscopy

В настоящее время большое внимание ученых уделяется усовершенствованию традиционных методов химической технологии с помощью наноматериалов и наноструктур. Примером использования наноструктурированных жидких сред в экстракционных процессах является микроэмульсионное выщелачивание. Данный способ предполагает извлечение металлов из частиц твердофазного сырья при его обработке экстрагент-содержащей микроэмульсией [1]. Для проведения микроэмульсионного выщелачивания было предложено использовать микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa), содержащей экстрагент – ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) [2].

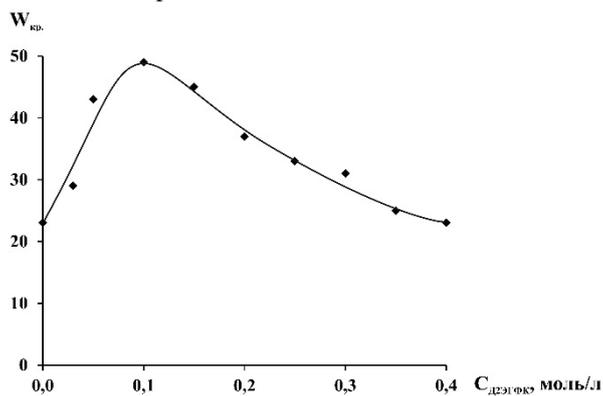
Микроэмульсии – термодинамически стабильные дисперсии масла и воды с характерным размером капель в единицы нанометров, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Одним из параметров, характеризующих сольубилизационные свойства капель микроэмульсий, является микроструктура их водного ядра. Вода в каплях микроэмульсии может находиться в трёх состояниях: связанная (молекулы воды, существующие в виде мономеров и димеров, и находящиеся между углеводородными цепями молекул ПАВ), гидратная (молекулы воды,

связанные с ионами ПАВ), и объемная вода. Различие между указанными состояниями обусловлено характером взаимодействия молекул воды с их окружением [3]. В микроэмульсиях, стабилизированных анионными ПАВ, такими как Д2ЭГФNa и АОТ, большая доля молекул воды находится в связанном с полярными группами ПАВ состоянии [4].

Исходя из этого, представляется интересным исследовать распределение воды по типам в микроэмульсии на основе Д2ЭГФNa в зависимости от общего количества воды в системе, а также изучить влияние Д2ЭГФК на это распределение. Для проведения исследований была выбрана микроэмульсия Д2ЭГФNa – декан – вода, некоторые физико-химические характеристики которой ранее были подробно изучены [5].

Микроэмульсия в системе Д2ЭГФNa – декан – вода существует в широком диапазоне концентраций компонентов. Наиболее широкая область существования по воде наблюдается при концентрации Д2ЭГФК в органической фазе 1,6 моль/л [5]. Добавление Д2ЭГФК оказывает влияние на область существования микроэмульсии. На рисунке 1 представлена зависимость максимальной сольубилизационной ёмкости микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода,

выраженной в значениях параметра  $W = C_{H_2O}/C_{D_2ЭГФNa}$ , от концентрации Д2ЭГФК в органической фазе.



**Рисунок 1.** Зависимость области существования микроэмульсии ( $W_{кр}$ ) от концентрации Д2ЭГФК в органической фазе при различных концентрациях Д2ЭГФНа.  $C_{D_2ЭГФNa} = 1,6$  моль/л,  $T = 20^\circ C$ .

На рисунке 1 показано, что введение Д2ЭГФК с концентрацией до 0,1 моль/л расширяет область существования микроэмульсии по воде, однако рост концентрации Д2ЭГФК от 0,1 до 0,4 моль/л приводит к сужению области существования. Предположительно, это связано с тем, что при низких концентрациях Д2ЭГФК выступает в качестве соПАВ, локализованного на межфазной границе и участвующего в стабилизации капель микроэмульсии, а при более высоких концентрациях – в качестве со-растворителя, повышающего молекулярную растворимость Д2ЭГФНа в органической фазе микроэмульсии [2]. Одной из причин стабилизации капель является гидратация полярных групп молекул Д2ЭГФНа, что, в свою очередь, оказывает влияние на распределение воды по типам [4]. Для изучения состояния молекул воды в каплях микроэмульсии в данной работе был использован метод ИК-Фурье спектроскопии.

ИК-спектры микроэмульсий регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 (Thermo Scientific, США). Измерения были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева. Спектры записывали при комнатной температуре на кристалле ZnSe в области  $4000 - 400$   $cm^{-1}$ , с разрешением  $2$   $cm^{-1}$ . Для каждого спектра вычитали полосы поглощения растворителя (декан). Разложение полосы валентных колебаний  $\nu(OH)$  в области  $3000 - 3700$   $cm^{-1}$  на составляющие

полосы гауссовой формы проводили в программе Origin 8.0 с помощью инструмента PeakAnalyzer, каждая рассчитанная полоса соответствовала определённому типу ассоциатов воды в микроэмульсии.

Были получены ИК-спектры микроэмульсий Д2ЭГФНа, содержащих 1,6 моль/л Д2ЭГФНа в органической фазе и различное количество Д2ЭГФК (от 0,0 до 0,4 моль/л в органической фазе) в диапазоне значений параметра  $W = C_{H_2O}/C_{D_2ЭГФNa}$  от 4 до  $W_{кр}$ . Полосы валентных колебаний  $\nu(OH)$  микроэмульсий во всей исследуемой области концентраций компонентов могут быть разложены на три составляющие полосы гауссовой формы, максимумы которых соответствуют частотам  $3240 \pm 10$   $cm^{-1}$ ;  $3425 \pm 10$   $cm^{-1}$ ;  $3570 \pm 8$   $cm^{-1}$ . Положения максимумов этих полос согласуются с полученными ранее для микроэмульсий АОТ и Д2ЭГФНа [3, 4, 6]. Основываясь на изложенном в работах [3, 6] предположении о соответствии указанных частот колебаний различным типам воды, высокочастотную компоненту  $3570 \pm 8$   $cm^{-1}$  отнесли к связанной воде, существующей в виде отдельных мономеров и димеров, находящихся среди углеводородных радикалов молекул ПАВ. Среднюю гауссову компоненту с максимумом, соответствующим частоте  $3425 \pm 10$   $cm^{-1}$ , отнесли к молекулам гидратной воды, ассоциированным с полярными группами ПАВ. Низкочастотная компонента  $3240 \pm 10$   $cm^{-1}$  была отнесена к молекулам объемной воды, находящимся во внутренней полости капель микроэмульсии и не взаимодействующим с полярными группами ПАВ. Мольную долю каждого типа воды рассчитывали как отношение площади гауссовой полосы, соответствующей данному типу воды, к сумме площадей всех полос, на которые была разложена полоса  $\nu(OH)$ .

Были получены зависимости мольной доли воды различных типов от параметра  $W$ . Необходимо отметить, что доля связанной воды, находящейся между углеводородными радикалами ПАВ, не зависит от концентрации Д2ЭГФК и содержания воды в микроэмульсии и составляет 6-8 мольн.%. Мольная доля воды, связанной с ионами ПАВ, уменьшается с ростом параметра  $W$ . Значения доли ионосвязанной воды в зависимости от  $W$  в микроэмульсиях с различным содержанием Д2ЭГФК приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения мольной доли воды, связанной с ионами ПАВ, при различных  $W = C_{H_2O}/C_{D2ЭГФNa}$  и концентрациях Д2ЭГФК

W \ C <sub>Д2ЭГФК</sub>	10	15	20	25	30	35	40	45
	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ионосвяз., мольн. %							
0,00	48,99	47,30	46,37	—	—	—	—	—
0,10	54,48	53,80	53,46	52,99	52,44	51,28	49,95	47,59
0,20	53,68	51,66	50,64	48,10	47,10	47,54	—	—
0,30	51,49	49,08	47,73	46,08	47,31	—	—	—
0,40	50,08	48,07	46,49	—	—	—	—	—

Из представленных в таблице 1 данных следует, что при достижении значения  $W$ , на 5-6 единиц меньшего, чем  $W_{кр}$ , мольная доля данного типа воды составляет 46,5 – 47,5 мольн. % независимо от концентрации Д2ЭГФК. Таким образом, можно сформулировать критерий разрушения структуры микроэмульсии при  $W > W_{кр}$  в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода: при значении мольной доли ионосвязанной воды 46,5 – 47,5 мольн.% добавление избыточного количества воды ( $W > 5$ ) приводит к расслаиванию микроэмульсии на равновесные фазы.

Как было отмечено ранее, добавление Д2ЭГФК изменяет область существования микроэмульсии. В связи с этим, интересно проанализировать влияние концентрации Д2ЭГФК на долю воды, связанной с ионами ПАВ, при постоянном значении  $W$ . Из представленных в таблице 1 данных следует, что зависимость доли гидратной воды от концентрации Д2ЭГФК проходит через максимум при  $C_{Д2ЭГФК} = 0,1$  моль/л. Можно предположить, что повышение доли воды, связанной с ионами ПАВ, при добавлении небольшого количества Д2ЭГФК (до 0,1 моль/л) вызвано гидратацией молекул Д2ЭГФК на межфазной границе и формированием в приповерхностном слое капель микроэмульсии единой гидратной оболочки, связывающей молекулы ПАВ. Помимо этого, уменьшается сила взаимного отталкивания анионов ПАВ. Эти эффекты позволяют сольубилизовать в каплях большее количество воды без разрушения структуры микроэмульсии. Уменьшение доли гидратной воды при концентрациях Д2ЭГФК более 0,1 моль/л указывает на то, что часть молекул ПАВ уходит с межфазной поверхности в объем органической фазы. Данный процесс сопровождается сужением области существования микроэмульсии.

На основании полученных данных о распределении молекул воды по типам в каплях микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода в зависимости от общего количества воды в системе и концентрации Д2ЭГФК можно сделать вывод о том, что количество воды, гидратирующей полярные группы ПАВ, уменьшается с ростом общего содержания воды в системе, и в области значений  $W$ , близких к границе области существования,

составляет 46,5 – 47,5 мольн.%. При постоянном значении параметра  $W$  зависимость мольной доли гидратной воды от концентрации Д2ЭГФК проходит через максимум при  $C_{Д2ЭГФК} = 0,1$  моль/л. Этот максимум соответствует наиболее широкой области существования микроэмульсии. Полученные данные позволяют дать более полное объяснение влиянию Д2ЭГФК и воды на структуру и свойства микроэмульсии.

### Список литературы

1. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // Химическая технология. — 2010. — № 8. — С. 479-483.
2. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // Journal of Surfactants and Detergents. — 2014. — Vol.17. № 6. — P. 1249-1258.
3. Valero M., Sanchez F., Gomez-Herrera C., Lopez-Cornejo P. Study of water solubilized in AOT/n-decane/water microemulsions // Chemical Physics. — 2008. — Vol.345. — P. 65-72.
4. Zhou N., Li Q., Wu J., Chen J., Weng Sh., Xu G. Spectroscopic Characterization of Solubilized Water in Reversed Micelles and Microemulsions: Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate and Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate in n-Heptane // Langmuir. — 2001. — Vol.17. — P. 4505-4509.
5. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Фазовые равновесия и неравновесные структуры в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – декан – вода // Коллоидный журнал. — 2004. — Т.66, №5. — С.702-707.
6. Jain T. K., Varshney M., Maitra A. Structural Studies of Aerosol OT Reverse Mfcellar Aggregates by FT-IR Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry. — 1989. — Vol. 93. №. 21. — P. 7409-7416.

УДК 549.753.1

Мищенко Е.В., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Бабусенко Е.С.

## ВЛИЯНИЕ ЦИТРАТА НАТРИЯ НА СИНТЕЗ Ag-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

**Мищенко Екатерина Валерьевна**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов

**Каракатенко Елена Юрьевна**, аспирант, ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологии

**Королёва Марина Юрьевна**, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail:

m.yu.kor@gmail.com

**Бабусенко Елена Сергеевна**, к.б.н., доц., доцент кафедры биотехнологии

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*В работе было проведено исследование влияния цитрата натрия на синтез наночастиц Ag-замещенного гидроксиапатита. Было установлено, что при низких концентрациях стабилизатора 0,05-0,15 М происходило образование наностержней длиной от 80 до 120 нм. С помощью ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа изучен качественный состав образцов и степень замещения ионов кальция ионами серебра. Полученные образцы Ag-замещенного гидроксиапатита проявляли антибактериальную активность как на грамотрицательные, так и на грамположительные бактерии.*

**Ключевые слова:** наночастицы, гидроксиапатит, Ag-замещенный гидроксиапатит, цитрат натрия, контролируемое осаждение, антибактериальные свойства.

## INFLUENCE OF SODIUM CITRATE ON SYNTHESIS OF SILVER-INCORPORATED HYDROXYAPATITE

Miushchenko. E.V., Karakatenko E.Y., Koroleva M.Y., Babusenko E.S.

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

*In this study, we investigated the effect of sodium citrate on the synthesis of Ag-substituted hydroxyapatite nanoparticles. It was found that at low stabilizer concentrations of 0.05-0.15 M, nanorods with a length from 80 to 120 nm were formed. Using IR spectroscopy and X-ray fluorescence analysis, the qualitative composition of the samples and the degree of substitution of calcium ions were studied. The samples obtained showed antibacterial activity on both gram-negative and gram-positive bacteria in the whole range of the studied concentrations of sodium citrate.*

**Keywords:** nanoparticles, hydroxyapatite, Ag-substituted hydroxyapatite, sodium citrate, controlled precipitation, antibacterial properties.

Биокерамические покрытия на основе гидроксиапатита (ГАП) улучшают взаимодействие поверхности имплантатов с костной тканью путем стимулирования остеогенеза, особенно в начале послеоперационного периода [1]. Состав ГАП (химическая формула –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) схож с основным минеральным компонентом костной ткани – биологическим нестехиометрическим кальций-дефицитным апатитом. Стехиометрический ГАП обладает недостатками, которые ограничивают его использование в имплантатах, такими как хрупкость, низкая износостойкость и низкая скорость резорбции. Поэтому современные исследования направлены на синтез наноразмерного ГАП, соответствующего строению биологического ГАП [2, 3]. Уменьшить различия в содержании ионов кальция возможно путем легирования синтетического ГАП небольшим количеством другого металла (1-2%). Замещения могут изменять свойства, включая степень кристалличности, морфологию, параметры кристаллической решетки, стабильность, растворимость и механические

характеристики ГАП. Постепенное высвобождение ионов, включенных в ГАП, может способствовать восстановлению кости путем улучшения цитосовместимости и условий для адгезии остеобластов [4].

При имплантации в организм различные белки, аминокислоты и другие органические вещества легко адсорбируются на поверхности ГАП, что способствует адсорбции и репликации бактерий, впоследствии индуцирующих инфекции. Включение противомикробных агентов в структуру ГАП может предотвратить или ограничить инфекции, высвобождая противомикробные вещества в локальные области прилегающих к имплантату тканей. Серебро проявляет высокую бактерицидную активность как по отношению к аэробным и анаэробным микроорганизмам, так и к некоторым вирусам и грибам [5]. Известно, что одну из основных ролей в формировании наночастиц ГАП в организме человека играет цитрат натрия [6]. Поэтому целью настоящей работы являлось получение наночастиц Ag-замещенного ГАП (Ag-

ГАП) в присутствии цитрата натрия и исследование антибактериальных свойств полученных материалов.

Для синтеза наночастиц может быть использован метод контролируемого осаждения, в котором ограничение роста наночастиц происходит при адсорбции на их поверхности молекул поверхностно-активных веществ или ионов [7-9].

В данной работе в качестве источника серебра использовался нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ . Источниками  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  являлись нитрат кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , соответственно. В качестве стабилизатора роста наночастиц использовался цитрат натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . pH реакционной смеси контролировали с помощью водного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Все реактивы поставлялись Sigma-Aldrich и были использованы без дополнительной очистки.

Синтез наночастиц Ag-ГАП проводили методом следующим образом. Водный раствор  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  добавляли к 1 М раствору  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Молярное соотношение в растворе  $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Ca}) = 1,5$ . Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 1200 об/мин в течение 10 минут при постоянном значении pH, равном 10. Водный раствор цитрата натрия в диапазоне концентраций от 0,05 до 0,30 М добавляли в сосуд, содержащий  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Затем к смеси по каплям добавляли водный раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Молярное соотношение в растворе  $(\text{Ag}+\text{Ca})/\text{P}=1,67$ . Температуру поддерживали постоянной и равной  $40^\circ\text{C}$ . Раствор перемешивали в течение 2 ч, полученный осадок старили в маточном растворе в течение 48 ч. После многократно промывали бидистиллированной водой, полученный материал сушили при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Антибактериальные свойства изучали в отношении грамположительных бактерий *B. subtilis* и грамотрицательных *E. coli*. 1 г порошка Ag-ГАП вносили в 50 мл питательного бульона, затем добавляли посевной материал. Инкубирование проводили на качалка при 20 об/мин и температуре  $37^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Затем делали высев на агаризованную питательную среду и инкубировали в термостате при  $37^\circ\text{C}$  в течение 48 ч. Результат оценивали по количеству выросших колоний бактерий.

Микрофотографии образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700. Измерение  $\zeta$ -потенциала производили на приборе Zetasizer Nano (Malvern). ИК-спектры регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре «Nicolet 380». Спектральное разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ , диапазон  $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ , общее время регистрации каждого спектра 1 мин. Элементный состав продукта был определен с помощью приставки к растровому электронному микроскопу SDX-MAX.

На рисунке 1, в качестве примера, представлены микрофотография (А) и данные рентгеноспектрального микроанализа (Б) наночастиц Ag-ГАП, полученных методом

контролируемого осаждения в присутствии 0,15 М цитрата натрия.

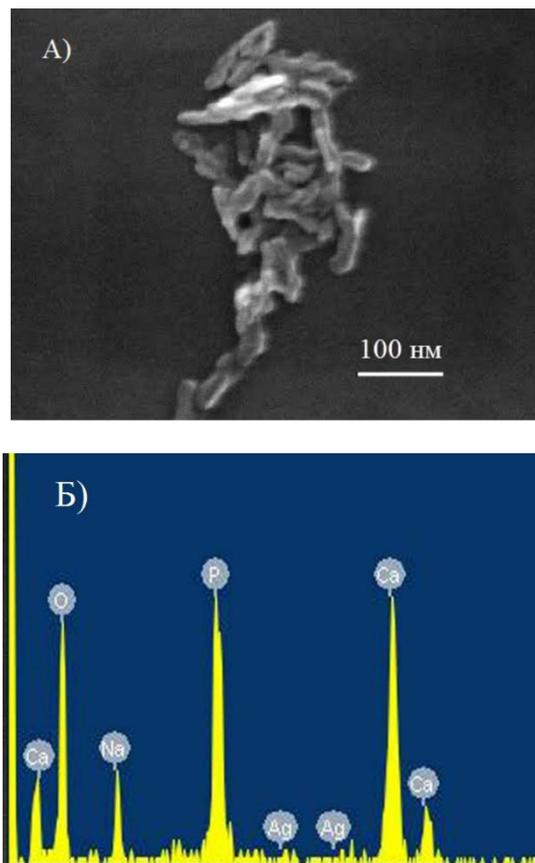


Рис. 1. Микрофотография наночастиц Ag-ГАП (А) и энергодисперсионный спектр образца (Б), полученного в присутствии 0,15 М цитрата натрия. Время старения образца в маточном растворе 48 ч

При концентрации цитрата натрия 0,05-0,15 М водные дисперсии Ag-ГАП были устойчивы к седиментации в течение длительного времени. Повышение концентрации стабилизатора от 0,05 до 0,20-0,30 М приводило к снижению  $\zeta$ -потенциала от  $-28\text{ мВ}$  до  $-7\text{ мВ}$  и образованию крупных агрегатов наночастиц Ag-ГАП. Частицы имели стержнеобразную форму длиной от 80 до 100 нм. Результаты РФЛА показали, что с повышением концентрации цитрата натрия при синтезе Ag-ГАП степень замещения ионов кальция ионами серебра незначительно снижается.

Для изучения состава полученных образцов был использован метод ИК-спектроскопии. На рисунке 2 представлен ИК-спектр пропускания порошка Ag-ГАП, синтезированного при концентрации цитрата натрия 0,15 М.

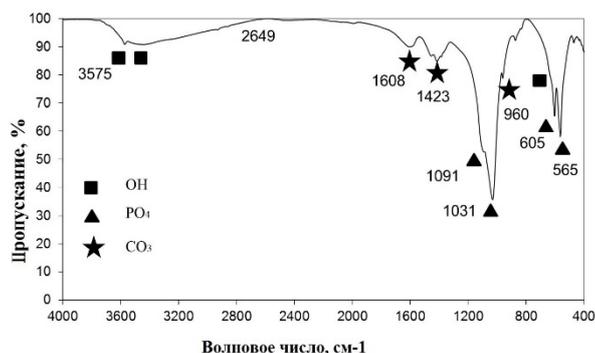


Рис. 2. ИК-спектр Ag-ГАП полученного при концентрации цитрата натрия 0,15 М. Время старения образца в маточном растворе 48 ч

На ИК-спектре присутствуют характерные полосы для ГАП: узкая полоса при  $3575\text{ см}^{-1}$  соответствует колебанию гидроксильных групп; широкая полоса в области  $2649\text{--}3650\text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям молекул воды, а при  $1800\text{--}2400\text{ см}^{-1}$  к деформационным колебаниям карбонатных групп, абсорбированных из углекислого газа воздуха. Полосы поглощения карбонатных групп присутствуют так же в области  $1350\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ . Характерные полосы поглощения для вибрационных колебаний  $(\text{PO}_4)^{3-}$   $1031$  и  $1091\text{ см}^{-1}$  и деформационных  $(\text{PO}_4)^{3-}$   $565$  и  $605\text{ см}^{-1}$ .

При добавлении Ag-ГАП происходит значительное ингибирование клеток *B. subtilis* и *E. coli* (Таблица 1). При этом антибактериальные свойства порошков Ag-НАР практически не зависят от концентрации цитрата натрия, присутствующего в реакционной среде при их синтезе.

Таблица 1. Антибактериальные свойства наночастиц Ag-НАР, синтезированных при различных концентрациях цитрата натрия, в отношении грамположительных бактерий *B. Subtilis* и грамотрицательных бактерий *E. Coli* ( $10^9$ )

Образец	Концентрация цитрата при синтезе наночастиц, М	Культуры микроорганизмов	
		<i>E. coli</i> ( $10^9$ КОЕ/мл)	<i>B. subtilis</i> ( $10^{10}$ КОЕ/мл)
		Концентрация клеток, КОЕ/мл	
Питательный бульон/ГАП	-	$10^{11}$	$10^{10}$
Питательный бульон/Ag-ГАП	0,05	$120 \pm 5$	$14 \pm 1$
Питательный бульон/Ag-ГАП	0,25	$124 \pm 5$	$13 \pm 1$

Можно заключить, что цитрат натрия оказывает влияние на размер, морфологию и степень замещения ионов кальция ионами серебра. Синтезированные наночастицы Ag-НАР могут быть использованы в качестве антибактериального компонента покрытий стоматологических имплантатов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4702.2017 и РФФИ - грант 16-03-00658.

### Список литературы

- Li H., Khor K.A., Cheang P. – Titanium dioxide reinforced hydroxyapatite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray // *Biomaterials* – 2002– V. 23, No 1. – P. 85-91.
- Фадеева Е.Ю., Королева М.Ю. Синтез наночастиц фосфатов кальция, стабилизированных цитратом натрия // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2015. – Т. 29, №. 6. – С. 128-129.
- Королева М.Ю., Фадеева Е.Ю., Катасонова О.Н., Шкинев В.М., Юртов Е.В. – Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в водной фазе // *Ж. неорганической химии* – 2016 – Т. 61, № 6 – 710-716.

- Thomas J. Webster. Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations // *Biomaterials* – 2004. – V. 25, No 11– P. 2111-2121.

- Liming F., Yang L., Ping G., Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites// *Biomaterials*. – 2006. – V. 27, No. 20. – P. 3701-3707.

- Hu Y.Y., Rowal A., Shmidt-Rohr K. Strongly bound citrate stabilizes the apatite nanocrystals in bone // *PNAS* – 2010. – V. 107, No 52. – P. 22425-22429.

- Фадеева Е. Ю., Леткин Е. А., Королева М. Ю. Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в присутствии цетилтриметиламмоний бромид // V Международная конференция-школа по химической технологии. – 2016. – С. 314-316.

- Фадеева Е.Ю., Леткин Е.А., Королёва М.Ю. Синтез наночастиц гидроксиапатита, стабилизированных Brij 30 // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 30., №. 12. – С. 46-48.

- Koroleva M.Yu., Gulyaeva E.V., Yurtov E.V., Synthesis of CdS, ZnS and Ag<sub>2</sub>S nanoparticles stabilized by sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate and polyoxyethylenesorbitan monooleate in aqueous medium//*Russian J. Inorganic Chemistry*–2013– V. 58, No. 9 – P. 1034-1039

УДК 544.773.33

Трофимова Е.С., Шурыгина Д.А., Буюклы Д.М., Мурашова Н.М.

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ОБРАТНОЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА

**Трофимова Екатерина Сергеевна**, аспирант, ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: [kat15ka@mail.ru](mailto:kat15ka@mail.ru);

**Шурыгина Дарья Александровна**, магистрант I курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

**Буюклы Дмитрий Махмудович**, магистрант I курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

**Мурашова Наталья Михайловна**, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Разработан метод синтеза наночастиц серебра в обратной микроэмульсии на основе лецитина. Синтез основан на введении водного раствора нитрата серебра в микроэмульсию, содержащую водный раствор цитрата натрия при соотношении реагентов 16:1. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что метод позволяет получить частицы размером от 7 до 60 нм. Исследование спектра поглощения образца микроэмульсии с наночастицами подтверждает образование наночастиц серебра, которые с течением времени окисляются, коагулируют и выпадают в осадок.*

**Ключевые слова:** наночастицы серебра, синтез наночастиц, обратная микроэмульсия, лецитин, наноструктурированные системы, наномедицина.

## SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES IN THE REVERSE LECITHIN – BASED MICROEMULSION

Trofimova E.S., Shurygina D.A., Buyukly D.M., Murashova N.M.

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

*A method for the synthesis silver nanoparticles in the reverse lecithin – based microemulsion has been developed. The synthesis is based on the introduction of an aqueous solution of silver nitrate in a microemulsion containing an aqueous solution of sodium citrate at a 16: 1 reagent ratio. With the help of transmission electron microscopy, it was found that the method makes it possible to obtain particles ranging in size from 7 to 60 nm. The study of the absorption spectrum of a sample of a microemulsion with nanoparticles confirms the formation of silver nanoparticles that, over time, are oxidized, coagulated and precipitated.*

**Keywords:** silver nanoparticles, synthesis of nanoparticles, reverse microemulsion, lecithin, nanostructured systems, nanomedicine.

Широко известно, что серебро в ионном виде обладает антисептическим, противогрибковым и бактерицидным действием. Воздействие ионов серебра на микробную клетку заключается во взаимодействии с клеточной оболочкой, сорбируясь на поверхности клетки, серебро проникает внутрь клетки и ингибирует ферменты дыхательной цепи. Наночастицы серебра обладают высоким отношением их поверхности к объему, что и определяет их большую эффективность действия [1].

Ранее на кафедре Наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева был разработан состав биосовместимой микроэмульсии, содержащей лецитин, вазелиновое масло, натуральное жирное растительное масло, натуральное эфирное масло и олеиновую кислоту в качестве соПАВ [2]. На основе этой микроэмульсии можно создать ранозаживляющее средство, которое содержит наночастицы серебра. С точки зрения технологии наиболее выгодным является синтез наночастиц серебра в той же микроэмульсии, в

которой они будут в дальнейшем присутствовать в качестве действующего вещества.

Целью данной работы стала разработка методики получения наночастиц серебра в обратной микроэмульсии на основе лецитина.

Существует несколько методов синтеза наночастиц в обратных микроэмульсиях, они отличаются методом введения реагентов. Одним из самых распространенных методов является слияние двух микроэмульсий, в водных фазах которых растворены реагенты. Возможен вариант слияния растворов обратных мицелл, не содержащих воду, но с солюбилизированными в них реагентами. Часто используют метод смешивания микроэмульсии, содержащей один из реагентов, с раствором второго реагента в воде или масле [3].

В ходе работы была разработана методика синтеза, при которой в микроэмульсию, содержащую водный раствор цитрата натрия, добавляли водный раствор нитрата серебра при воздействии ультразвука.

Для синтеза была использована разработанная ранее микроэмульсия [2], органическая фаза которой содержала 5 мас. % лецитина (22 мас. % фосфолипидного концентрата «Мослецитин»), 72 мас. % вазелинового масла, 6 мас. % олеиновой кислоты. Предварительно была определена солубилизационная емкость этой микроэмульсии по водному раствору (0,05 моль/л) цитрата натрия, она составила 14 мас.%. Оптимальное молярное соотношение цитрата натрия и нитрата серебра было выбрано 16 : 1.

При попытке слияния двух микроэмульсий, одна из которых содержит цитрат натрия, а другая – нитрат серебра, выяснилось, что микроэмульсия с нитратом серебра темнеет в течение нескольких часов после солубилизации водного раствора нитрата серебра. Это можно объяснить окислением компонентов микроэмульсии, например, олеиновой кислоты или лецитина. В результате работы был разработан метод получения наночастиц серебра в обратной микроэмульсии на основе лецитина (рисунок 1), который включает введение водного раствора нитрата серебра с концентрацией 0,0125 моль/л в микроэмульсию, содержащую водный раствор цитрата натрия с концентрацией 0,05 моль/л, при молярном соотношении цитрата натрия и нитрата серебра 16 : 1.

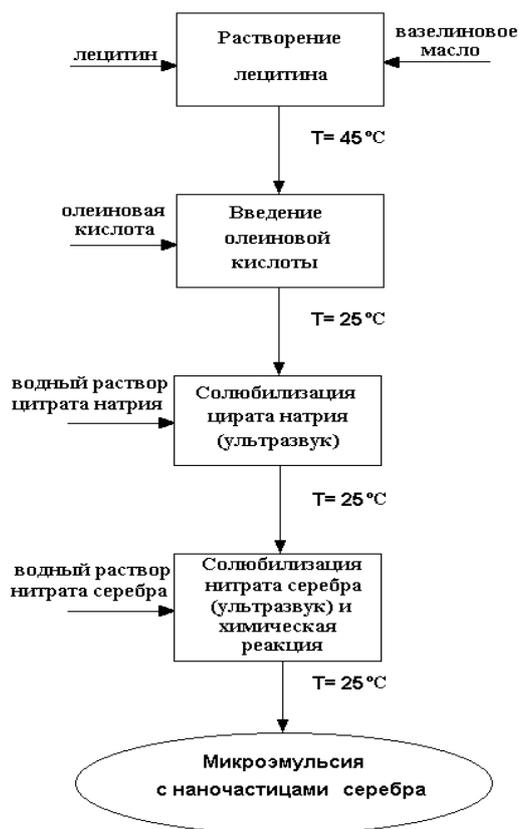
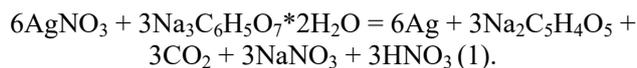


Рис.1. Схема синтеза микроэмульсии с наночастицами серебра

При смешивании реагентов происходила химическая реакция, описанная уравнением (1)



Был проведен анализ размера капель микроэмульсии методом динамического светорассеяния на анализаторе Malvern Zetasizer Nano (Malvern, Великобритания). На рисунке 2 представлена зависимость распределения числа частиц (N, %) по размеру.

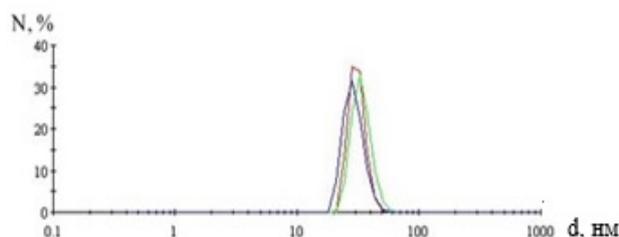


Рис.2. Гидродинамический диаметр капель микроэмульсии с молярным соотношением цитрат натрия/нитрат серебра 16:1 при  $t=25^\circ\text{C}$

По данным измерения, средний размер капель в микроэмульсии с молярным соотношением цитрат натрия/нитрат серебра 16 : 1 составил 30 нм.

Далее был проведен анализ размера синтезированных частиц методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 3).

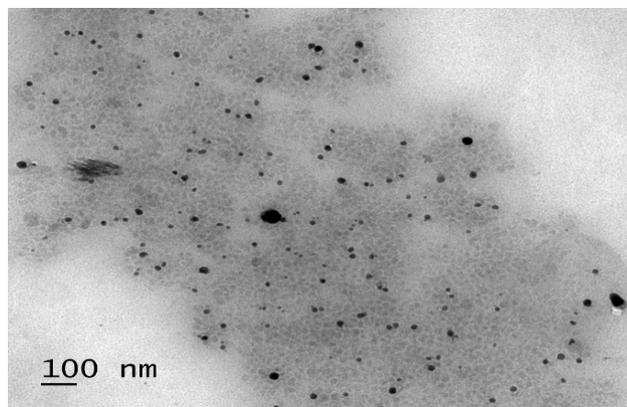
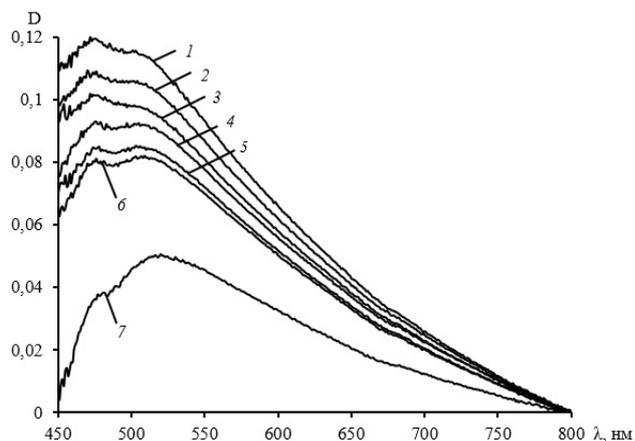


Рис. 3. Микрофотография наночастиц, полученных при соотношении цитрата натрия и нитрата серебра 16 : 1

Максимальный размер частиц на микрофотографии составляет 60 нм, минимальный размер 7 нм.

Дополнительно был исследован спектр поглощения образца микроэмульсии с наночастицами при помощи спектрофотометра Cary 50 (Varian, США). Полученные данные представлены на рисунке 4.



**Рис.4.** Зависимость спектров поглощения микроэмульсии с наночастицами от времени: 1 – через 1 час; 2 – через 2 часа; 3 – через 3 часа; 4 – через 4 часа; 5 – через 5 часов; 6 – через 6 часов; 7 – через 24 часа

Спектральный пик, наблюдаемый при  $\lambda \sim 480$  нм, согласно теории Ми, соответствует поглощению сферических наночастиц серебра размером 60 нм [4]. С течением времени высота пика уменьшается, что можно объяснить окислением частиц. Наличие второго плеча в диапазоне длин волн 500-550 нм свидетельствует о коагуляции и укрупнении наночастиц. Спустя 72 часа коагуляция крупных частиц с образованием осадка наблюдается визуально.

Микроэмульсия лецитина позволяет получить наночастицы серебра размером 60 нм, но с низкой концентрацией, равной  $2,8 \cdot 10^{-3}$  мас. %, и не устойчивые к окислению. Возможно, для получения стабильных наночастиц требуется введение в состав микроэмульсии антиоксиданта.

#### Список литературы

1. Букина Ю.А., Сергеева Е.А. Антибактериальные свойства и механизм бактерицидного действия наночастиц и ионов серебра // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №14. – С. 170-173.
2. Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы для медицинского применения // Сборник тезисов VII ежегодной конференции Нанотехнологического общества России (Москва, 2 марта 2016 г.). - М.: Общероссийская общественная организация «Нанотехнологическое общество России», 2016. - С. 182-184.
3. Товстун С.А., Разумов В.Ф. Получение наночастиц в обратных микроэмульсиях // Успехи химии. – Т.80, №10. – 2011. – С. 996-999.
4. Skillman D.C., Berry C.R. Effect of Particle Shape on the Spectral Absorption of Colloidal Silver in Gelatin// The Journal of Chemical Physics. – 1968. Vol. 48. № 7. – P. 3297-3304.

УДК 544.35+539.21

Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Широких С.А., Ракитин А.И., Анисимова Е.Д., Корчагина М.Г., Королёва М.Ю.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА НА РАЗМЕР ПОР ВЫСОКОПОРИСТОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Щербаков Вячеслав Александрович, магистрант 2 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail:

Vshcherbakov7@yandex.ru;

Хасанова Ляйсан Ханифовна, магистрант 1 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Широких Сергей Александрович, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Ракитин Андрей Игорьевич, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Анисимова Екатерина Дмитриевна, студентка 1 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Корчагина Мария Георгиевна, студентка 1 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Была исследована зависимость среднего диаметра пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола от концентрации инициатора полимеризации. Установлено, что при изменении концентрации пероксида бензоила от 0,5 до 3 мас.% от массы мономеров средний диаметр пор уменьшается с  $28,3 \pm 0,9$  мкм до  $11,8 \pm 0,9$  мкм. Это обусловлено уменьшением времени полимеризации при увеличении концентрации инициатора и, соответственно, снижением скорости коалесценции капель эмульсии до окончания процесса полимеризации. При дальнейшем увеличении количества пероксида бензоила средний диаметр пор не изменяется.*

**Ключевые слова:** высококонцентрированная обратная эмульсия, пористый полимер, высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, пористая структура, высокопористый полистирол, инициатор радикальной полимеризации.

## THE EFFECT OF BENZOYL PEROXIDE ON PORE SIZES IN HIGHLY POROUS POLY(STYRENE-CO-DIVINYLBENZENE)

Shcherbakov V.A., Khasanova L.Kh., Shirokikh S.A., Rakitin A.I., Anisimova E.D., Korchagina M.G., Koroleva M.Y.

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

*The effect of benzoyl peroxide on pore size of highly porous poly(styrene-co-divinylbenzene) was investigated. It was established that the average pore size diminished from  $28.3 \pm 0.9 \mu\text{m}$  to  $11.8 \pm 0.9 \mu\text{m}$  with increasing benzoyl peroxide concentration from 0.5 to 3% by weight of the monomers. This reduction was attributed to the decrease in the polymerization time and consequently the rate of droplet coalescence with increasing concentration of polymerization initiator. Increasing of initiator concentration above 3 wt.% did not lead to the alteration in pore sizes.*

**Keywords:** concentrated reversed emulsion, porous polymer, highly porous poly(styrene-co-divinylbenzene), porous structure, highly porous polystyrene, initiator of radical polymerization.

Среди многообразия всех материалов, основой для которых служат полимеры, можно выделить отдельный класс высокопористых полимерных материалов. Из-за своих эксплуатационных и физико-химических свойств, дешевизны и доступности они могут широко использоваться в качестве материалов для очистки воды от тяжёлых металлов, сорбции нефтепродуктов, экстракции и др. [1, 2].

Существуют различные методики получения высокопористых полимерных материалов. Из них можно выделить метод, основанный на полимеризации высококонцентрированных (доля дисперсной фазы более 0,74) обратных эмульсий [3].

Одной из самых важных характеристик высокопористого полимерного материала, от

которой зависит его механические, сорбционные и другие свойства, является пористость и размер пор. Используя вышеуказанный метод, можно, изменяя состав исходной эмульсии или внося изменения в параметры технологического процесса полимеризации, модифицировать свойства высокопористого материала [4].

В эмульсии до окончания процесса полимеризации протекают такие процессы, как Оствальдово созревание и коалесценция, которые вносят значительный вклад в свойства получаемого полимерного материала, так как размер его пор и их структура напрямую зависит от размера капель эмульсии. Поэтому важно получать устойчивые эмульсии, которые не будут разрушаться при хранении и в процессе полимеризации при

воздействии температуры. Этого можно достигнуть, например, используя необходимую концентрацию ПАВ для стабилизации эмульсии [5]. Одним из способов уменьшения скорости коалесценции является увеличение скорости процесса полимеризации.

Предметом исследования стали образцы высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола. Мономеры подвергались полимеризации по радикальному механизму, время которой в значительной степени зависит от концентрации инициатора полимеризации в определённом диапазоне.

В исходных высококонцентрированных эмульсиях в качестве дисперсной фазы была использована бидистиллированная вода. Дисперсная фаза составила 85% от общего объема эмульсии. Дисперсионная среда состояла из смеси стирола и дивинилбензола в объемном соотношении 9:1. Для стабилизации обратной эмульсии в качестве ПАВ использовался Span 80 в количестве 0,5 % от общего объема эмульсии. Для иницирования радикальной полимеризации использовался маслорастворимый пероксид бензоила. Концентрация пероксида бензоила изменялась в диапазоне от 0,5 до 4 % от массы мономеров.

Эмульсии получали при механическом перемешивании при помощи верхнеприводной мешалки. Добавление водной фазы в смесь стирола, дивинилбензола, Span 80 и пероксида бензоила производилось перистальтическим насосом со скоростью 3 мл/мин. Процесс полимеризации проводили при температуре 65°C. Чтобы удалить водную фазу, образцы подвергали термической сушке при 65°C.

Полученные эмульсии исследовались с помощью оптического поляризационного микроскопа. На рисунке 1 представлены микрофотографии двух исходных эмульсий с разной концентрацией инициатора полимеризации.

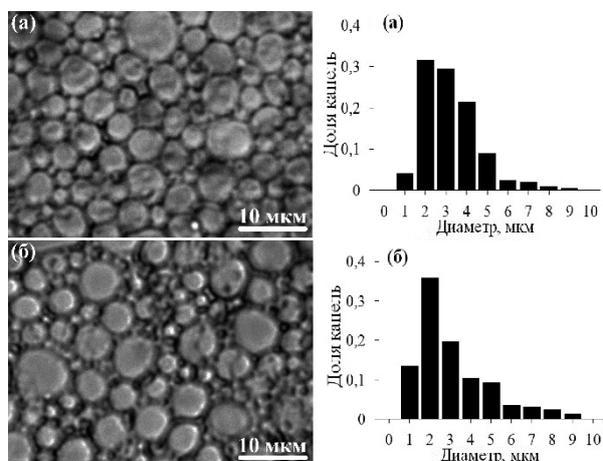


Рис. 1. Микрофотографии обратных эмульсий и зависимости распределения капель по размерам. Концентрация пероксида бензоила (а) – 0,5 мас.%, (б) – 3 мас.%

По микрофотографиям был определён средний диаметр капель дисперсной фазы в эмульсиях с разной концентрацией инициатора полимеризации (таблица 1).

Таблица 1. Средний диаметр капель дисперсной фазы в эмульсиях

Концентрация пероксида бензоила, мас.%	Средний диаметр капель эмульсии, мкм
0,5	$2,7 \pm 0,2$
1,0	$2,3 \pm 0,2$
2,0	$2,4 \pm 0,2$
3,0	$2,3 \pm 0,2$
4,0	$2,3 \pm 0,2$

После напыления проводящего платинового слоя с помощью установки вакуумного напыления, пористые материалы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6510LV, JOEL). На рисунке 2 представлены изображения структуры пористых полимерных материалов, по которым были определены диаметры пор в полимерном материале, а также построены зависимости распределения пор по размерам.

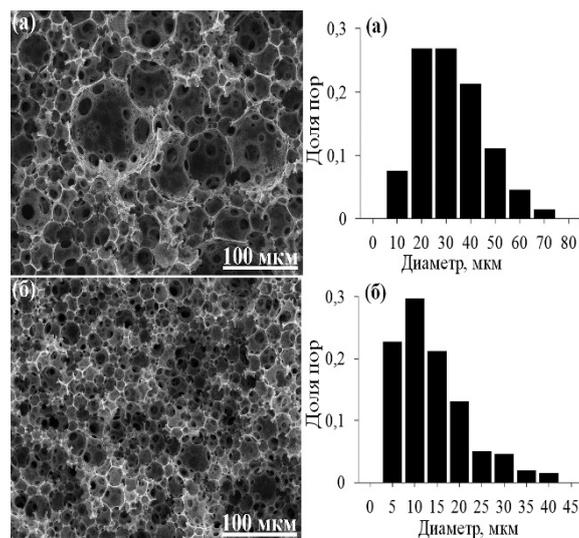


Рис. 2. Микрофотографии высокопористого полимерного материала, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, и зависимости распределения пор по размерам. Концентрация пероксида бензоила (а) – 0,5 мас.%, (б) – 3 мас.%

На рисунке 3 представлена зависимость среднего диаметра пор высокопористого полимерного материала от концентрации инициатора полимеризации.

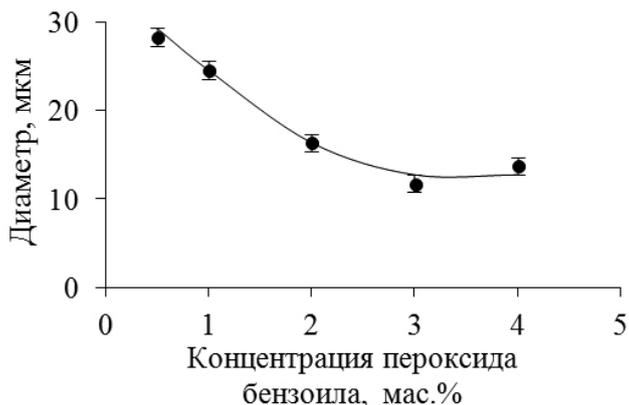


Рис. 3. Зависимость среднего диаметра пор высокопористого полимерного материала от концентрации инициатора полимеризации

Из приведённой зависимости видно, что средний размер пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола уменьшался с  $28,3 \pm 0,9$  мкм до  $11,8 \pm 0,9$  мкм с увеличением концентрации инициатора радикальной полимеризации от 0,5 до 3 мас.%, а затем оставался практически постоянным. При увеличении концентрации инициатора полимеризации в исследованном диапазоне время полимеризации уменьшалось от 9 до 6 ч. Соответственно, с увеличением концентрации пероксида бензоила снижалась скорость коалесценции капель дисперсной фазы в эмульсии до окончания процесса полимеризации. Однако следует отметить, что при использовании данного инициатора полимеризация протекала недостаточно быстро. Коалесценция капель приводила к

формированию более крупных пор, по сравнению с каплями дисперсной фазы в исходной эмульсии.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4702.2017.

#### Список литературы

1. Щербаков В. А., Хасанова Л. Х., Салатова Ю. А., Королёва М. Ю. Изучение сорбционных свойств высокопористого поли(стирол-дивинилбензола), полученного на основе обратной высококонцентрированной эмульсии // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. 30, № 12. — С. 40-42.
2. Yurtov E. V., Koroleva M. Y. Liquid membranes for extraction // Petroleum Chemistry. — 2014. — Vol. 54, No 8. — P. 163-177.
3. Щербаков В. А., Хасанова Л. Х., Королёва М. Ю., Юртов Е. В. Получение наноматериалов на основе высокопористого полистирола // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (Москва, 22 – 25 ноября 2016 г.). — 2016. — С. 506-507.
4. Щербаков В. А., Салатова Ю. А., Хасанова Л. Х., Королёва М. Ю. Влияние сорбитанмоноолеата на структуру высокопористого полистирола, полученного на основе обратных высококонцентрированных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. 30, № 12 (181). — С. 25-27.
5. Koroleva M. Y., Yurtov E. V. Investigation and modeling of the rheological properties of concentrated water-in-oil emulsions // Colloid J. — 1994. — Vol. 56, No 4. — P. 513-517.

УДК 66.014: 542.06

Добровольский Д.С., Беловощев Н.А., Насырова Л.А., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ С ДАЛЬНЕЙШИМ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ

**Добровольский Денис Сергеевич**, магистрант 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологий  
**Беловощев Никита Александрович**, студент 1 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологий  
**Насырова Лиана Альфредовна**, студент 1 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологий  
**Маракулин Станислав Игоревич**, аспирант, заведующий лабораторией кафедры наноматериалов и нанотехнологий

**Серцова Александра Анатольевна**, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологий

**Юртов Евгений Васильевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологий, e-mail: nanomaterial@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*В настоящей работе представлены результаты исследований по разработке методов получения наночастиц оксида алюминия методом термического разложения гидроксида алюминия. Изучено влияние условий реакции: pH, температура синтеза, время старения на размер и морфологию гидроксида алюминия, влияние условий и времени термического разложения на процесс формирования наночастиц  $Al_2O_3$ . В результате исследований были установлены наиболее оптимальные условия проведения синтеза. Морфология полученных образцов исследовалась при помощи просвечивающей электронной микроскопии и анализатора размера частиц zetasizer nano-ZS производства компании Malvern.*

**Ключевые слова:** наночастицы оксида алюминия, химическое осаждение, наночастицы, оксид алюминия, гидроксид алюминия, термическое разложение.

## DEVELOPMENT OF THE METHOD OF SYNTHESIS NANOPARTICLES OF ALUMINUM OXIDE BY THE METHOD OF CHEMICAL DEPOSITION WITH FURTHER THERMAL DECOMPOSITION

Dobrovolsky D.S., Belovoshev N.A., Nasirova L.A., Marakulin S.I., Sertsova A.A., Urtov E.V.

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

*This paper present the results of studies on the methods for obtaining nanoscale alumina particles by the method of chemical precipitation from different precursors with further thermal decomposition of the intermediate product for the production of  $Al_2O_3$ . As a result of the research, the most optimal conditions for the synthesis of aluminum oxide were established. The morphology of the obtained samples was studied with the help of TEM and the particle size analyzer zetasizer nano-ZS from Malvern.*

**Keywords:** nanoparticles alumina, chemical precipitation, nanoparticles, alumina, aluminum hydroxide, heating of aluminum hydroxide.

Разработка новых наноматериалов на основе оксидов металлов является актуальной задачей [1]. Нанопорошки оксида алюминия широко применяются в областях производства катализаторов, пористой керамики для фильтров и мембран, антимикробных реагентов, материалов медицинского назначения, при разработке композитов на основе различных матриц [2,3]. В работе наночастицы оксида алюминия получали методом контролируемого осаждения из раствора [4].

Синтез наночастиц оксида алюминия осуществлялся в два этапа. На первом этапе были получены частицы гидроксида алюминия, на втором

– методом термического разложения гидроксид алюминия разлагался с образованием наночастиц оксида алюминия.

Частицы гидроксида алюминия синтезировали методом химического осаждения из раствора. В качестве прекурсоров были использованы децимолярные водные растворы солей алюминия: нитрат и сульфат, в качестве осадителя применялся гидроксид натрия, взятый в стехиометрическом соотношении (схема 1).

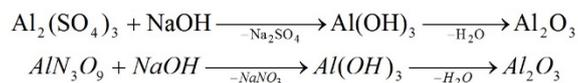


Схема 1. Механизмы образования оксида алюминия

Измерение размера полученных частиц осуществлялось с помощью анализатора zetasizer nano-ZS производства Malvern. Установлено, что диаметр частиц гидроксида алюминия, синтезированного при температуре 25 °С и полученного из нитрата алюминия составляет 5,5 мкм, а из сульфата - 2 мкм (рисунок 1).

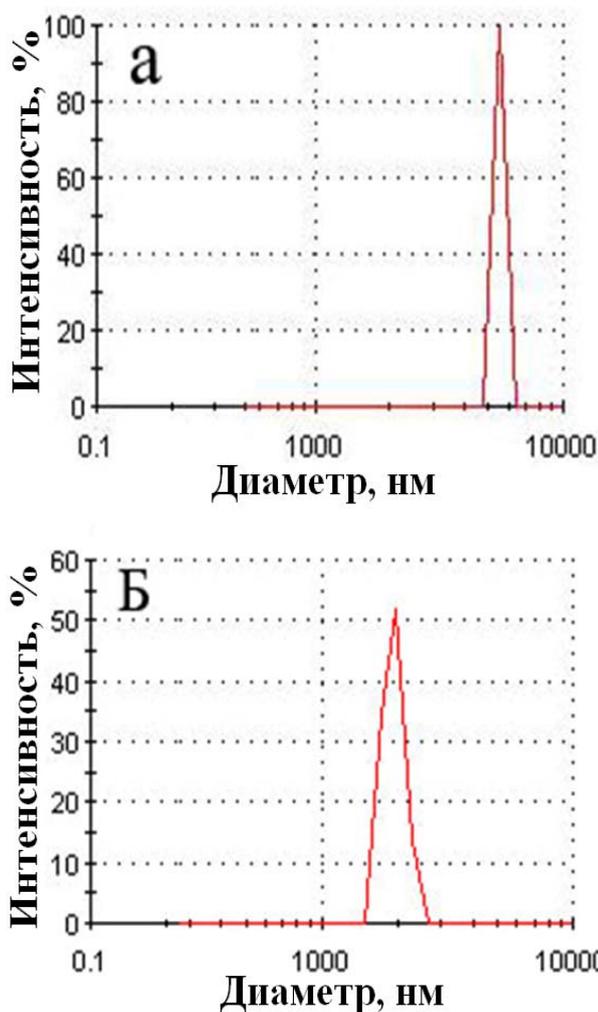


Рис. 1. Графики распределения размера частиц гидроксида алюминия, полученного из нитрата алюминия (А) и сульфата алюминия (Б)

Следовательно, для дальнейшего изучения влияния термодинамических и физических параметров на размер получаемых частиц, была выбрана соль сульфата алюминия.

Изучалось влияние таких параметров, как температура синтеза, время старения осадка, концентрация осадителя, продолжительность термического воздействия при разложении гидроксида, а также воздействие ультразвука в процессе осаждения.

В процессе исследования влияния условий синтеза на размер частиц гидроксида и оксида алюминия установлено, что образование гидроксида алюминия с меньшим диаметром происходит при повышении температуры синтеза.

Воздействие ультразвуком во время смешения растворов и повышение содержания щелочи, так же способствуют уменьшению размера частиц как гидроксида, так и оксида алюминия. Микрофотографии полученных образцов представлены на рисунке 2.

Образцы, приведенные на рисунке под буквами А и Б соответствуют оксиду алюминия, отжиг которого проходил при температуре 800 °С и времени термического воздействия 10 и 40 минут. Морфология образца соответствует аморфному продукту, на изображениях не видна граница между отдельными частицами. При повышении температуры до 900 °С и 10 минутах отжига (Рисунок В), на основании приведенных снимков, наряду с аморфной структурой видна кристаллическая. При отжиге гидроксида алюминия при 900°С в течении 30 минут (Рисунок Г), на микрофотографиях появляются отдельные частицы, с четкой границей между ними, что косвенно свидетельствует о кристаллической структуре образца. Размер частиц составляет порядка 25-30 нм. Форма близка к сферической.

Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к формированию агломератов крупных размеров.

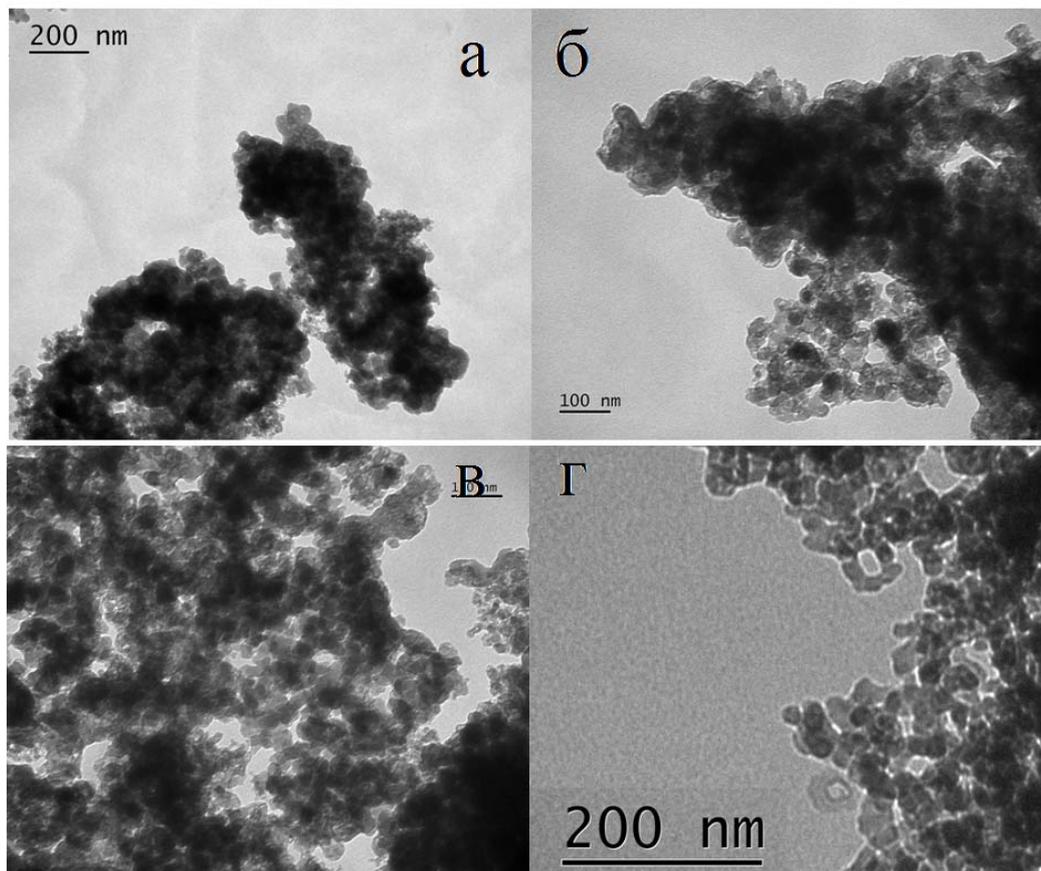


Рис. 2. ПЭМ изображения частиц оксида алюминия с разными температурой и временем отжига (а – отжиг при 800°C за 10 минут, б – отжиг при 800°C за 40 минут, в – отжиг при 900°C за 10 минут, г – отжиг при 900°C за 30 минут)

Таким образом, в результате проведенных исследований были определены оптимальные условия синтеза гидроксида алюминия и процесса его термического разложения до оксида алюминия.

#### Список литературы

1. Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов - замедлители горения для полимерных композиционных материалов // Российский химический журнал. – 2015 - Т.59, № 3 - С. 78-85.
2. Серцова А.А., Маракулин С.И., Субчева Е.Н., Юртов Е.В. Создание негорючих полимерных композиций с применением наночастиц соединений металлов в качестве замедлителей горения // VI

Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»: сборник материалов Междун. конф. (ИМЕТ РАН 10-13 ноября 2015 г.) – Москва 2015 – С. 683.

3. Козерожец И.В. Разработка метода получения и исследование субмикронных и наноразмерных частиц оксидов алюминия с низким содержанием примесей: Автореф. дис. канд. хим. наук. — Москва, 2011.—23 с.

4. Добровольский Д.С., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Влияние условий синтеза на размер частиц гидроксида и оксида алюминия. // Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов»: сборник материалов Всерос. конф. (РХТУ, 26-27 ноября 2015г.) - Москва, 2015 - С.78-79.

УДК 549.753.1

Каракатенко Е.Ю., Хайруллин А.И., Иванов П.И., Королева М.Ю.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР ГИДРОКСИАПАТИТА, ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

**Каракатенко Елена Юрьевна**, аспирант, ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологии

**Хайруллин Амир Инилевич**, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии

**Иванов Павел Игоревич**, инженер Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева

**Королева Марина Юрьевна**, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail:

m.yu.kor@gmail.com

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*В настоящей работе методом контролируемого осаждения в присутствии катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) были получены наноструктуры гидроксиапатита. Образцы исследованы современными методами физико-химического анализа (ПЭМ, ИК-спектроскопия, РФА, ASAP). Установлено, что в исследованном диапазоне концентраций поверхностно-активное вещество не оказывает значительного влияния на размер и морфологию наночастиц, однако с увеличением концентрации СТАВ повышается значение удельной поверхности и объемная доля мезопор в образцах.*

**Ключевые слова:** наночастицы, контролируемое осаждение, гидроксиапатит, цетилтриметиламмоний бромид, удельная поверхность, пористость.

## SYNTHESIS HYDROXYAPATITE NANOSTRUCTURES WITH HIGH SURFACE AREA

Karakatenko E.Y., Hairullin A.I., Ivanov P.I., Koroleva M.Y.

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

*In this work, the nanostructures of hydroxyapatite were obtained by the controlled precipitation method in the presence of a cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). Samples were studied by methods of physico-chemical analysis (TEM, IR spectroscopy, X-ray diffraction, ASAP). It has been established that in the investigated range of concentrates, the surfactant has no significant effect on the size and morphology of the nanoparticles, but with an increase in the concentration of CTAB increases the specific surface area and the volume fraction of mesopores in the samples.*

**Keywords:** Nanoparticles, controlled precipitation, hydroxyapatite, cetyltrimethylammonium bromide, specific surface area, porosity.

Значительный объем научных исследований посвящен разработке и модификации методов получения биосовместимых наноматериалов. Среди них гидроксиапатит (ГАП) является наиболее востребованным и широко используется в медицинской сфере, главным образом в ортопедии и стоматологии. Однако, несмотря на широкий спектр методов получения ГАП, синтез именно наночастиц остается трудной задачей. Получаемые наночастицы ГАП должны быть идентичны по морфологии и химическому составу природному ГАП для того, чтобы обеспечить необходимое качество покрытий и биоматериалов, созданных на его основе. Ранее нами было показано, что поверхностно-активные вещества (ПАВ) оказывают значительное влияние на размер и морфологию наночастиц ГАП [1]. В данной работе наночастицы ГАП получали методом контролируемого осаждения в жидкой фазе. Для ограничения роста и получения развитой поверхности, а также предотвращения агрегации наночастиц использовали катионный ПАВ цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ).

Наноструктуры ГАП с высокой удельной поверхностью были получены следующим образом: В реакционный сосуд, содержащий водный раствор СТАВ различной концентрации (0,05-0,3 М) в качестве темплата, добавлялся 1 М водный раствор  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Реакционная смесь нагревалась до 40°C. Затем при постоянном перемешивании со скоростью 600 об/мин., в реакционную смесь при помощи перистальтического насоса (1 мл/мин) добавлялся водный раствор, содержащий 0,6 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в мольном соотношении  $\text{Ca/P} = 1,67$ . pH смеси поддерживали постоянным и равным  $10,0 \pm 0,05$  при помощи концентрированного 1 М раствора NaOH. Полученная суспензия подвергалась старению в течение 24 ч при комнатной температуре. Далее суспензию декантировали путем центрифугирования и многократно промывали бидистиллированной водой. Полученный осадок сушили в муфельной печи при температуре 400°C в течение 1 ч с конечным продуктом в виде белого порошка.

Микрофотографии образцов были получены с помощью просвечивающего электронного

микроскопа JEOL JEM-1011. ИК-спектры регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре «Nicolet 380», снабженном приставкой однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) «Smart Performer». Спектральное разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$ , диапазон  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ , общее время регистрации каждого спектра 1 мин. Фазовый состав определяли по дифракционной картине рентгеновского излучения на раскатанной в тонкий лист губке, приклеенной к пластине из монокристаллического кремния. Съёмку дифрактограмм проводили на приборе D2 PHASER фирмы Bruker, излучение  $\text{Cu K}\alpha$ , фильтр – Ni, с графитовым монохроматором ( $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$ ). Расшифровку спектра осуществляли с помощью библиотеки JCPDS-ICDD с использованием специализированного программного обеспечения (пакет рентгеноструктурного анализа Topas). Для определения удельной поверхности образцов в настоящей работе использовалось оборудование ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева (ASAP 2020, Micromeritics, США). Расчет удельной поверхности и пористости образцов рассчитывали по уравнению BET и теории ВН при адсорбции  $\text{N}_2$  [2].

Исследование влияния концентрации СТАВ на морфологию наночастиц гидроксиапатита проводили методом просвечивающей электронной микроскопии. Наночастицы ГАП, полученные без использования стабилизатора обладают стержнеобразной морфологией, длина наночастиц варьируется от 30 до 180 нм. Частицы образовывали крупные агломераты (20-100 мкм). В ходе анализа мезопор в образце обнаружено не было. Использование СТАВ в качестве темплата при малых концентрациях (0.05 и 0.10 М) не повлияло значительным образом на морфологию образцов. Наночастицы имели стержнеобразную форму, средняя длина наностержней 80-90 нм и 60-70 нм для 0.05 М и 0.10 М СТАВ, соответственно. Однако, при даже малых концентрациях цетилтриметиламмоний бромида происходило образование открытых несвязанных мезопор диаметром 2-7 нм. Повышение концентрации СТАВ привело к увеличению числа пор и увеличению размера наночастиц ГАП. На рисунке 1, в качестве примера, представлена микрофотография наночастиц ГАП, полученных в присутствии 0.20 М СТАВ.

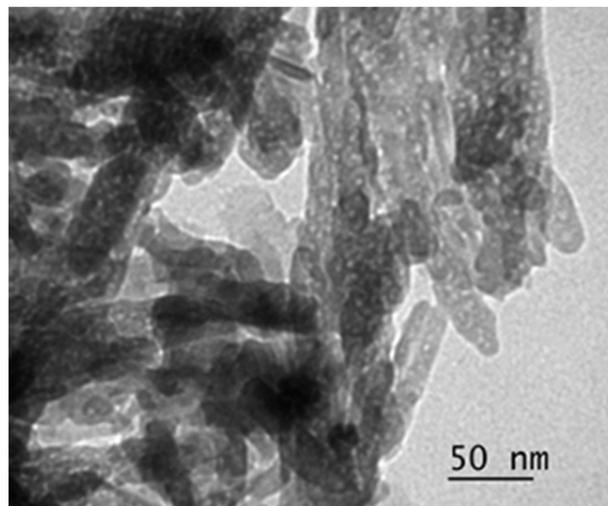


Рис.1. Микрофотография наночастиц ГАП, полученных в присутствии 0.20 М СТАВ

Образование стержнеподобных мезопористых частиц ГАП может происходить в результате кристаллизации этих частиц на поверхности вытянутых мицелл поверхностно-активного вещества. Результаты ИК-спектроскопии показали, что в ходе синтеза происходило образование ГАП. Все образцы имели характерные для ГАП полосы поглощения на спектре. Концентрация стабилизатора не влияла на состав полученных образцов. Для фазового анализа был использован метод РФА. На рисунке 2 представлена рентгенограмма порошка ГАП, полученного в присутствии 0.20 М СТАВ.

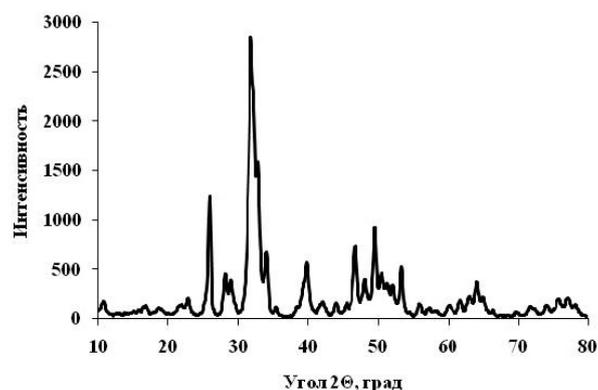


Рис.2. Рентгенограмма порошка ГАП, полученного в присутствии 0.20 М СТАВ

Результаты РФА свидетельствовали, что синтезированные образцы являются чистым гидроксиапатитом. Образцы относятся к гексагональной фазе (пространственная группа  $R\bar{6}3/m$ ). Параметры кристаллической решетки:  $a=9,432 \text{ \AA}$ ,  $c=6,881 \text{ \AA}$ , что по своим значениям близко к справочным данным для стехиометрического гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (PDF2 03-0747).

Исходя из вида изотермы адсорбции для образца, синтезированного без использования ПАВ, можно не было выявлено наличие микропор. Слабый наклон ветви указывает на незначительное

присутствие мезопор. Резкий рост изотермы адсорбции в области высоких относительных давлений (0.9-1) свидетельствовал о том, что адсорбция газа происходила преимущественно в результате процесса капиллярной конденсации в межчастичном пространстве, что подтверждают результаты ПЭМ.

Результаты расчетов величины удельной поверхности, среднего диаметра пор и емкости монослоя согласно уравнению ВЕТ и теории ВЈН, для образцов, полученных в присутствии различной концентрации СТАВ показаны в таблице 1.

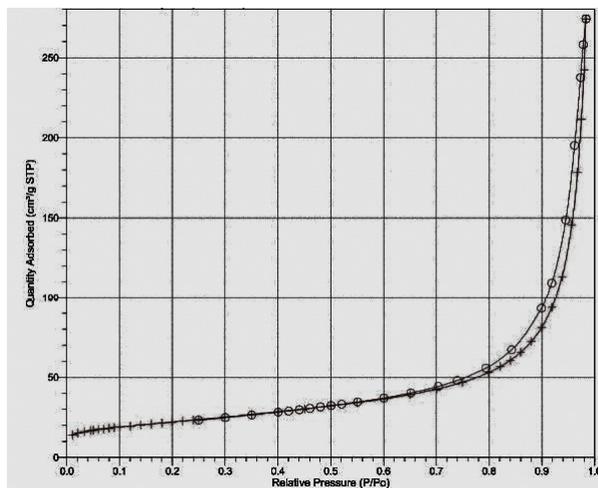


Рис.3. Изотерма адсорбции-десорбции для образца ГАП, полученного без использования СТАВ

Таблица 1. Расчетные величины удельной поверхности, среднего диаметра пор и емкости монослоя согласно уравнению ВЕТ и теории ВЈН, для образцов, полученных в присутствии различной концентрации СТАВ

Концентрация СТАВ, при синтезе ГАП, моль/л	Величина удельной поверхности, согласно уравнению ВЕТ, м <sup>2</sup> /г	Коэффициент корреляции	Коэффициент С	Емкость монослоя азота при н.у., см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор по теории ВЈН, нм	Соотношение общей поверхности и поверхности микропор
–	58.2042±0.1486	0.9999104	127	12.4823		
0.10	67.0810±0.1529	0.9999719	235	15.4096	16	0,157
0.25	89.8028±0.1224	0.999678	215	21.0665	31	0,142

Изотермы адсорбции для образцов ГАП, полученных в присутствии СТАВ соответствовали IV типу (петля гистерезиса H1) с увеличенной крутизной изотермы при повышенном относительном давлении. По всей видимости, после удаления ПАВ образовывались мезопористые частицы ГАП, что подтверждает проведенное исследование. Показано, что использование катионного ПАВ цетилтриметиламмонийбромида целесообразно для синтеза наночастиц ГАП, обладающих развитой поверхностью. Полученные наночастицы ГАП могут быть использованы в качестве биоактивного компонента в покрытиях стоматологических имплантатов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4702.2017 и РФФИ - грант 16-03-00658.

#### Список литературы

1. Королева М. Ю. и др. Синтез наночастиц гидроксипатита методом контролируемого осаждения в водной фазе //Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61, №. 6. – С. 710-716.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость/Пер. с англ. под ред. А.П. Карнаухова. 2-е изд. – 1984.

УДК 544.77

Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М.

## ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ МИКРОЭМУЛЬСИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИБУТИЛФОСФАТ ИЛИ ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ

Левчишин Станислав Юрьевич, к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии;  
Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент кафедры нанотехнологии и наноматериалов, e-mail:  
[namur\\_home@mail.ru](mailto:namur_home@mail.ru)

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В работе рассматривается применение микроэмульсий, содержащих в качестве экстрагента трибутилфосфат или ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту, для извлечения металлов в процессе микроэмульсионного выщелачивания. Показано, что время, необходимое для достижения равновесия в процессе микроэмульсионного выщелачивания в системе оксид меди – микроэмульсия, различается при применении ТБФ- и Д2ЭГФК-содержащих микроэмульсий. Показано, что в процессе микроэмульсионного выщелачивания медьсодержащего гальванического шлама коэффициенты разделения кальция и меди различаются при применении микроэмульсий с ТБФ и Д2ЭГФК.*

**Ключевые слова:** микроэмульсия, микроэмульсионное выщелачивание, экстрагент, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия, трибутилфосфат.

## LEACHING OF METALS WITH MICROEMULSION CONTAINING TRIBUTYL PHOSPHATE OR DI(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC ACID

Levchishin S.Yu., Murashova N.M.

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

*This paper examines the application of microemulsions containing tributylphosphate or di(2-ethylhexyl)phosphoric acid for recovery of metals in the microemulsion leaching process. It is shown that the time required to reach equilibrium in the process of microemulsion leaching in the system copper oxide - microemulsion varies when using TBP or DEHPA-containing microemulsion. It is shown that the separation in the process of microemulsion copper-containing galvanic sludge separation factors of calcium and copper differ for the application of microemulsion with TBP or DEHPA.*

**Keywords:** microemulsion, microemulsion leaching, extractant, bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate, tributylphosphate.

Наноструктурированные жидкие среды (микроэмульсии, мицеллы, лиотропные жидкие кристаллы) являются перспективными системами для химии и химической технологии. Микроэмульсии применяются для очистки поверхностей твёрдых тел от загрязнений, для повышения нефтеотдачи скважин, в строительстве как гидрофобизаторы, для разделения веществ в аналитической химии. Микроэмульсии могут применяться как среды для ферментативных реакций, для проведения полимеризации с получением наноразмерных частиц латексов, для синтеза органических наночастиц и нанокомпозитов, для жидкостной экстракции органических и неорганических веществ [1].

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Диаметр капель микроэмульсии составляет от нескольких нанометров до десятков нм [1].

На кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева было предложено использовать микроэмульсию в качестве наноструктурированного носителя реагентов для

процессов в системе микроэмульсия – твёрдая фаза. К таким процессам можно отнести микроэмульсионное выщелачивание – метод извлечения металлов из частиц твёрдой фазы с помощью микроэмульсий [2, 3]. Свойства применяемых микроэмульсий можно модифицировать, вводя в состав различные экстрагенты.

Целью работы являлось сравнение процессов выщелачивания металлов с помощью микроэмульсий ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa), содержащих экстрагенты различных типов. В качестве катионообменного экстрагента была выбрана ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), в качестве нейтрального трибутилфосфат (ТБФ). Оба вещества – это известные промышленные экстрагенты. Ранее было показано, что ТБФ-содержащие микроэмульсии извлекают металлы из твёрдой фазы только в присутствии кислот [4], поэтому в состав этих микроэмульсий также была включена уксусная кислота. Таким образом, объектом исследования стали микроэмульсии в системах Д2ЭГФNa–ТБФ – уксусная кислота – керосин – вода (микроэмульсия 1) и Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода (микроэмульсия 2) Составы микроэмульсий приведены в табл. 1.

Таблица 1. Составы экстрагент-содержащих микроэмульсий

Название	$C_{Д2ЭГФNa}$ , М	$C_{Д2ЭГФК}$ , М	$C_{ТБФ}$ , М	$C_{уксусной\ к-ты}$ , М	$C_{воды}$ , М
Микроэмульсия 1	1,22	-	0,14	0,07	12,4
Микроэмульсия 2	1,22	0,07	-	-	12,4
Микроэмульсия 3 (без экстрагентов)	1,22	-	-	-	12,4

Для оценки влияния экстрагентов на стабильность микроэмульсии были исследованы размеры капель микроэмульсии в сравнении с микроэмульсией не содержащей экстрагента. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2. Размеры капель микроэмульсии Д2ЭГФNa

Образец	d, нм
Микроэмульсия 1	$8,9 \pm 1,0$
Микроэмульсия 2	$3,7 \pm 0,3$
Микроэмульсия 3	$3,0 \pm 0,1$

Из представленных данных видно, размер капель всех микроэмульсий находится в диапазоне от 3 до 9 нм. Добавление экстрагента незначительно увеличивает размер капель микроэмульсии.

Было изучено выщелачивание меди экстрагент-содержащей микроэмульсией на модельной системе микроэмульсия – оксид меди. Процесс проводился при  $T = 80$  °С, ультразвуковом диспергировании мощностью 26,2 Вт и механическом перемешивании со скоростью 1000 об./мин. Соотношение твёрдой и жидкой фаз составило 1:50. Составы микроэмульсий указаны в табл. 1. Результаты представлены на рис. 1.

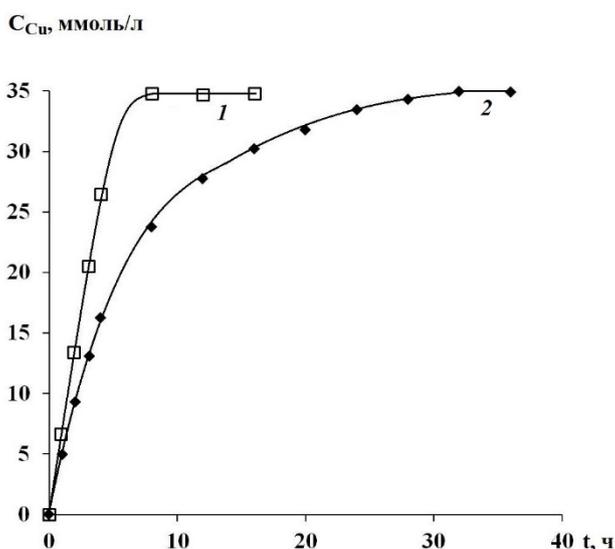
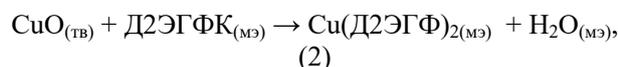


Рис. 1. Кинетические кривые выщелачивания меди микроэмульсией из оксида меди. 1 – микроэмульсия, содержащая ТБФ и уксусной кислотой; 2 – микроэмульсия содержащая Д2ЭГФК

По полученным данным видно, что равновесная концентрация меди в микроэмульсиях 1 и 2 одинакова и составляет 34,7 ммоль/л, что соответствует образованию средних солей меди. Процессы, протекающие с участием микроэмульсий 1 и 2, можно описать с помощью химических уравнений 1 и 2 соответственно:



где  $ТВ$  – в составе твёрдой фазы;

$МЭ$  – в составе микроэмульсии.

Стоит отметить, что равновесие в процессе с участием ТБФ-содержащей микроэмульсии 2 наступает за 8 часов, т.е. в четыре раза быстрее, чем для Д2ЭГФК-содержащей микроэмульсии.

Было изучено выщелачивание меди микроэмульсией из образца гальванического шлама. Состав шлама: медь – 9,8%, кальций – 16,4% от сухой массы, влажность – 50%. Процесс проводился при  $T = 80$  °С, ультразвуковом диспергировании мощностью 26,2 Вт и механическом перемешивании при скорости 1000 об./мин. Соотношение твёрдой и жидкой фаз составило 1:50. Результаты представлены на рис. 2.

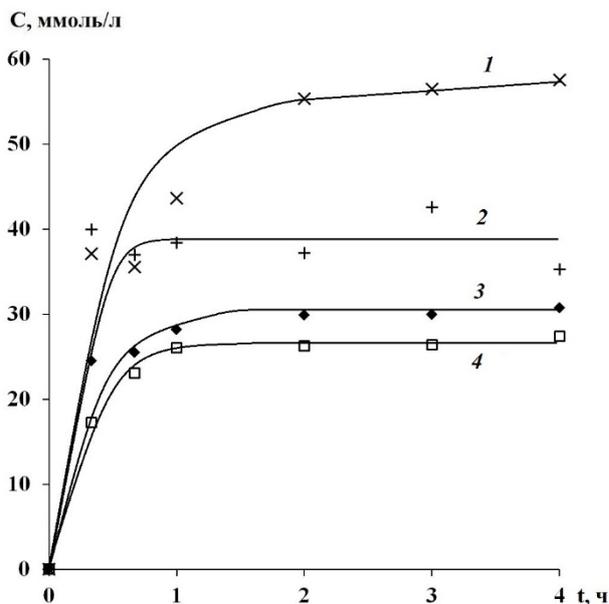


Рис. 2. Кинетические кривые выщелачивания меди микроэмульсией из медьсодержащего гальванического шлама. 1, 4 – микроэмульсия с ТБФ; 2, 3 – микроэмульсия с Д2ЭГФК. 1, 2 – концентрация кальция; 3, 4 – концентрация меди.

Из представленных данных видно, что равновесная концентрация меди в обеих микроэмульсиях примерно одинакова и составила 27,4 и 30,7 ммоль/л для ТБФ- и Д2ЭГФК-содержащей микроэмульсии соответственно. Наблюдались различные коэффициенты разделения металлов Ca и Cu, которые составили 2,4 и 1,3 для микроэмульсий с ТБФ и Д2ЭГФК соответственно. Стоит отметить, что равновесие в изученной системе наступает за 1-2 часа, что быстрее, чем для системы микроэмульсия – оксид меди. Такая разница может обуславливаться дополнительными

технологическими операциями, которым подвергался гальванический шлам. Благодаря этим операциям медь может находиться в более доступной форме, чем в оксиде меди.

По результатам работы можно отметить, что обе изученные микроэмульсии могут применяться для извлечения цветных металлов из твердой фазы. Однако процессы с участием ТБФ-содержащей микроэмульсии быстрее приходят к равновесию. Также в этих процессах достигается лучшее разделение кальция и меди. Полученные результаты могут служить основой для разработки промышленного процесса извлечения цветных металлов из твердофазного сырья.

#### Список литературы

1. P. Kumar, K. L. Mittal (Edt.) Handbook of Microemulsion Science and Technology - New York, Basel - Marcel Dekker, Inc., 1999. - 849 p.
2. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Способ извлечения металлов из твердофазного сырья // Патент России № 2349652.2007. Бюл. № 8.
3. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Микроэмульсии с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой для выщелачивания цветных металлов из шламов // Химическая технология. — 2011. - №.7. — С. 405-410.
4. Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Применение ТБФ-содержащих микроэмульсий для выщелачивания цветных металлов из оксидного сырья // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: тезисы докл. IX межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов. (Апатиты, 15-17 апр. 2015г.). – Апатиты, 2015. - С.125-128.

УДК 544.773

Новопольцева Т.С., Горбачевский О.С., Аистова А.А., Королёва М.Ю.

## ТВЕРДЫЕ ЧАСТИЦЫ ПАРАФИНА И СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ SPAN 80 И TWEEN 80

Новопольцева Татьяна Сергеевна, магистрант 1 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
Горбачевский Олег Станиславович, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail:  
[osgorbachevski@gmail.com](mailto:osgorbachevski@gmail.com);

Аистова Анна Андреевна, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

*В данной работе исследованы твердые частицы парафина и стеариновой кислоты, полученные методом температурной инверсии фаз, стабилизированные комбинацией поверхностно-активных веществ – сорбитан моноолеатом Span 80 и полиэтиленгликоль сорбитан моноолеатом Tween 80. Установлено, что в диапазоне суммарных концентраций Span 80/Tween 80 5 – 12,5 об.% средний размер частиц парафина уменьшался от 110 до 40 нм, стеариновой кислоты – от 160 до 50 нм.*

**Ключевые слова:** твердые липидные частицы, инверсия фаз, парафин, стеариновая кислота, Span 80, Tween 80.

## SOLID PARTICLES OF PARAFFIN AND STEARIC ACID STABILIZED BY SPAN 80 AND TWEEN 80

Novopoltseva T.S, Gorbachevski O.S., Aistova A.A, Koroleva M.Y.

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

*In this paper paraffin and stearic acid particles obtained by temperature phase-inversion method and stabilized by mixture of surfactant: sorbitan monooleate Span 80 and polyethylene glycol sorbitan monooleate Tween 80 were investigated. The average size of paraffin particles decreased from 110 to 40 nm in the range of total Span 80/Tween 80 concentrations of 5 – 12.5 vol.%. The sizes of stearic acid particles decreased from 160 to 50 nm in the range of total surfactant concentrations of 5 – 12.5 vol %.*

**Keywords:** solid paraffin particles, phase inversion, paraffin, stearic acid, Span 80, Tween 80.

Разработка и внедрение новых лекарственных форм является важным аспектом фармацевтической промышленности. В настоящее время перспективными носителями лекарственных веществ являются твердые липидные частицы (ТЛЧ). ТЛЧ обладают рядом преимуществ: нетоксичность, биосовместимость, биоразлагаемость, а также обеспечение пролонгированного действия лекарственного вещества. Кроме того, ТЛЧ относительно просты в получении с точки зрения аппаратного оформления и масштабируемости производства [1, 2]. Для стабилизации эмульсий, содержащих ТЛЧ, используются неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), т.к. они нетоксичны и, соответственно, безопасны для организма человека [2]. Неионогенные ПАВ нашли широкое применение в медицинской промышленности благодаря совместимости с большинством лекарственных веществ, ускорению их резорбции, а также обеспечению пролонгированного действия лекарственных веществ. В данной работе для стабилизации эмульсий, содержащих твердые частицы парафина и стеариновой кислоты, использовались неионогенные ПАВ Span 80 и Tween 80. Span 80 - сорбитан моноолеат, ГЛБ – 4,3. Применяется в производстве кремов, в том числе липофобных барьерных кремов для кожи. Tween 80 - полиэтиленгликоль сорбитан моноолеат, ГЛБ – 15. Является эмульгатором и солубилизатором жиров в составе косметических средств по уходу за кожей и волосами.

Эмульсии, содержащие ТЛЧ парафина или стеариновой кислоты, получали методом температурной инверсии фаз [3]. Концентрация Span 80 и Tween 80 в полученных эмульсиях составляла 5,0 – 12,5 об. %, объемное соотношение Span 80 и Tween 80 – 0,42. Доля дисперсной фазы (парафина или стеариновой кислоты) во всех эмульсиях составляла 20 мас.%. В качестве дисперсионной среды использовался изотонический раствор (0,9 мас.% NaCl). Для получения ТЛЧ парафин или стеариновая кислота, изотонический водный раствор и стабилизаторы термостатировались при 90 °С в течение 5 мин. После расплавления парафина или стеариновой кислоты смесь перемешивалась со скоростью 1000 об/мин в течение 1 мин. При этом происходило образование обратной эмульсии. Затем обратная эмульсия резко охлаждалась на ледяной бане при перемешивании со скоростью 1000 об/мин в течении 5 мин. При этом протекала инверсия фаз, затвердевание парафина или стеариновой кислоты, и происходило образование суспензии ТЛЧ. Измерения размеров частиц проводились на приборе Zeta Sizer Nano (Malvern, UK).

На рис. 1 и 2 приведены зависимости среднего диаметра частиц парафина и стеариновой кислоты от концентрации Span 80/Tween 80.

Увеличение концентрации Span 80/Tween 80 до 10 об.% приводило к уменьшению размера и образованию наночастиц парафина диаметром 40 нм и стеариновой кислоты диаметром 50 нм. При более высоких

концентрациях ПАВ размер наночастиц практически не изменялся.

Увеличение концентрации ПАВ приводило к увеличению степени заполнения адсорбционного слоя на поверхности частиц, что повышало устойчивость эмульсий к коалесценции до затвердевания парафина и стеариновой кислоты

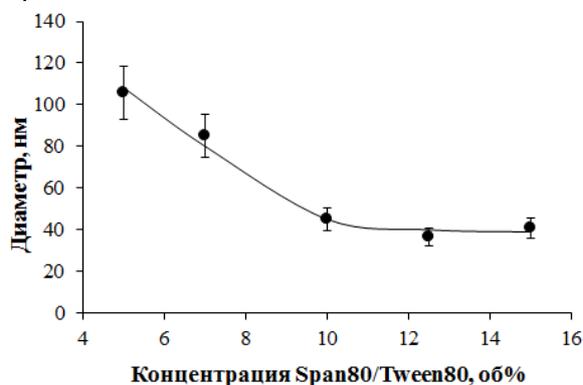


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра частиц парафина от суммарной концентрации Span 80 и Tween 80

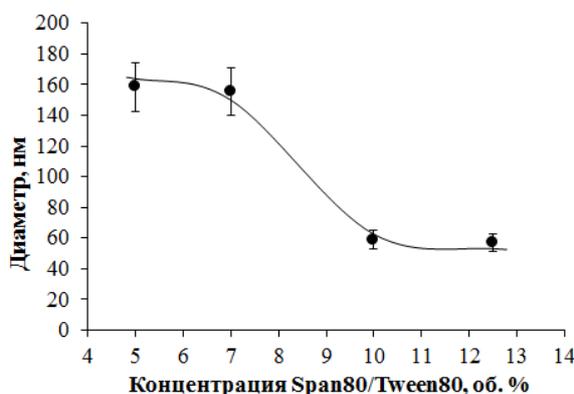


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра частиц стеариновой кислоты от суммарной концентрации Span 80 и Tween 80

Следует отметить, что в исследованных суспензиях присутствовали не только отдельные наночастицы дисперсной фазы, но и их агрегаты. В качестве примера на рис. 3 приведены распределения по размерам частиц стеариновой кислоты в дисперсиях, содержащих 10,0 и 12,5 об. % Span 80 и Tween 80, на которых первый пик соответствует одиночным частицам, второй - агрегатам. В данной работе для стабилизации наночастиц использовались неионогенные ПАВ, которые не диссоциируют в водной среде. Поэтому электростатическая стабилизация наночастиц отсутствовала, происходила только стерическая стабилизация наночастиц. С увеличением концентрации ПАВ более 10,0 об. % доля агрегатов в суспензиях частиц парафина и стеариновой кислоты снижалась.

Таким образом, частицы парафина, полученные методом температурной инверсии фаз, стерически стабилизированные и Span 80/Tween 80, имели размер 110 – 40 нм, стеариновой кислоты – 160 – 50 нм в исследованных диапазонах концентраций ПАВ. Метод температурной инверсии фаз, получивший распространенное применение для получения наноэмульсий [4], может быть также использован для получения твердых липидных наночастиц.

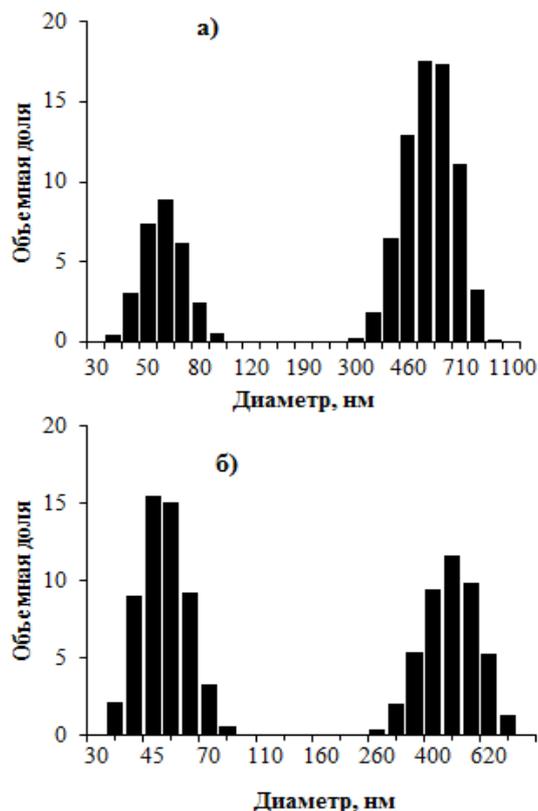


Рис. 3. Распределение по размерам частиц стеариновой кислоты в дисперсиях, содержащих 10,0 об. % (а) и 12,5 об. % (б) Span80 и Tween80

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4702.2017 и РФФИ - грант 16-03-00658.

#### Список литературы

- Mueller R.H., Maeder K., Gohla S. Solid lipid nanoparticles (SLN) for controlled drug delivery – a review of the state of the art // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics.* – 2000. – Vol. 50. – P. 161-177.
- Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bydanov D.A., Gorbachevski O.S. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // *Resource-Efficient Technologies.* - 2016. - Vol. 2. - P. 233–239.
- Koroleva M.Y., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Paraffin wax emulsions stabilized with polymers, surfactants and nanoparticles // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* – 2017. Vol. 51. – No 1. – P. 125-132.
- Королева М.Ю., Юртов Е.В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // *Успехи химии.* – 2012. – Т. 81. – С. 21-43.
- Горбачевский О.С., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение парафиновых эмульсий, стабилизированных наночастицами диоксида кремния // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2015.-Т. 29, № 6 (165). – С. 118–119.
- Горбачевский О.С., Королева М.Ю. Влияние полимерных стабилизаторов на дисперсность парафиновых эмульсий // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2016. – Т. 30, № 12 (181). – С. 15-17.

УДК 66.091.1

Купцова М.Ю., Полякова А.С., Зайцева М.П., Шарапаев А.И., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К АГРЕГАЦИИ И СЕДИМЕНТАЦИИ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ МАСЕЛ

Купцова Марина Юрьевна, студент 4 курса, лаборант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, email: [kupczovam@list.ru](mailto:kupczovam@list.ru);

Полякова Анастасия Сергеевна, магистрант 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Зайцева Мария Павловна, аспирант, ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Шарапаев Александр Игоревич, аспирант, ассистент кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурадова Айтан Галандар кызы, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Юртов Евгений Васильевич, д.х.н., профессор, член-корр. РАН, и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В данной работе исследованы параметры, влияющие на устойчивость к агрегации и седиментации магнитных жидкостей на основе трансформаторного масла, промышленного масла и вакуумного масла. Были подобраны минимальные концентрации поверхностно-активного вещества олеиновой кислоты для каждого масла, при которых коллоидная суспензия в течение длительного времени оставалась стабильной. Дисперсная фаза магнитной жидкости была представлена в виде соединения оксида железа ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Магнитные наночастицы были получены модифицированным методом соосаждения. По результатам просвечивающей электронной микроскопии средний размер дисперсной фазы составил 10 нм.*

**Ключевые слова:** оксид железа, магнитные жидкости, олеиновая кислота, устойчивость, агрегация, седиментация, неполярная среда

## INVESTIGATION OF STABILITY TO AGGREGATION AND SEDIMENTATION OF MAGNETIC FLUIDS BASED TECHNICAL OILS

Kuptsova M.Yu., Polyakova A.S., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I., Muradova A.G., Yurtov E.V.

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

*In this paper, parameters affected the resistance to aggregation and sedimentation of magnetic fluids based on transformer oil, industrial oil, and vacuum oil were investigated. The minimum concentration of the surfactant oleic acid for each oil, in which the colloidal suspension remains stable for one month, was selected. The dispersion phase of the magnetic fluid was in the form of compounds of iron oxide  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Magnetic nanoparticles were obtained by a modified coprecipitation method. According to the results of transmission electron microscopy, the average size of the dispersed phase was 10 nm.*

**Keywords:** iron oxide, magnetic fluids, oleic acid, stability, aggregation, sedimentation, nonpolar medium

Магнитная жидкость (МЖ) – это коллоидная суспензия магнитных частиц, стабилизированных ионогенными или неионогенными поверхностно-активными веществами, и диспергированных в полярной или неполярной дисперсионной среде. Размер частиц дисперсной фазы МЖ может быть от нескольких нанометров до микрона, что оказывает значительное влияние на реологические свойства МЖ при воздействии на неё магнитного поля. МЖ, обладая магнитными свойствами и свойствами жидкости, привлекают значительное внимание исследователей, поскольку их свойства можно контролировать при приложении внешнего магнитного поля. МЖ используют в качестве контрастных агентов и адресной доставки лекарств в медицине. Также МЖ находят применение в электронике, оборонной промышленности. В машиностроении МЖ используют в качестве уплотнителей и смазочных материалов, поскольку

они имеют улучшенные трибологические характеристики.

В качестве дисперсионных сред для МЖ используют различные технические масла. Особый интерес представляют трансформаторное масло (ТМ), промышленное масло (ИМ) и вакуумное масло (ВМ-3). Анализ литературных данных показал, что МЖ, полученные на основе этих масел обладают низкой агрегативной устойчивостью, и точная концентрация дисперсной фазы в них не определена. В связи с этим целью данной работы было получение устойчивых к агрегации и седиментации МЖ на основе ТМ, ИМ и ВМ-3.

В настоящей работе магнитные наночастицы оксида железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  со средним размером 10 нм были получены модифицированным методом соосаждения, заключающимся в совместном осаждении солей  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  раствором щёлочи под воздействием ультразвука при комнатной температуре [1]. Наночастицы, полученные в ходе

экспериментов, исследовались на просвечивающем электронном микроскопе JEOLJEM-1011. ПЭМ-изображение и гистограмма распределения частиц по размерам представлены на рисунке 1.

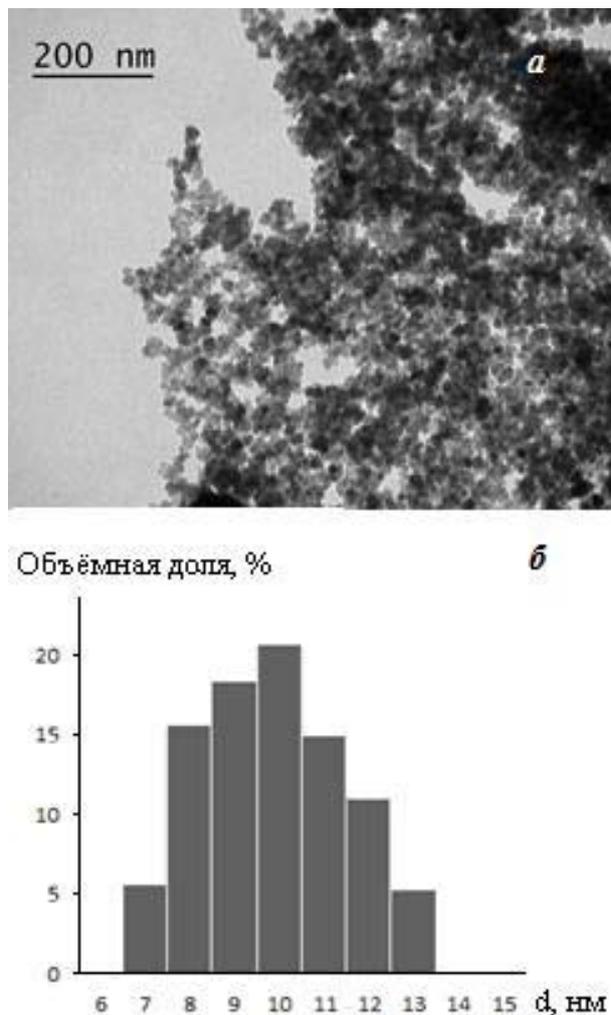


Рис. 1 Наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : ПЭМ микрофотография (а), гистограмма распределения наночастиц по размерам (б)

Процесс модификации поверхности наночастиц проводился путём добавления олеиновой кислоты в водную суспензию магнитных наночастиц и доведения pH системы азотной кислотой до значения менее 6,5 при непрерывном перемешивании со скоростью 400 об/мин. Данное значение pH было выбрано исходя из значения изоэлектрической точки ( $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 6,5$ ) [2]. Полученный осадок многократно промывали дистиллированной водой и затем вводили в выбранную дисперсионную среду (ТМ, ИМ или ВМ-3) в количестве 2 масс. %.

Процесс пептизации наночастиц в дисперсионных средах проходил при температуре 65 °С и перемешивании под верхнеприводной мешалкой со скоростью вращения 700 об/мин в течение 3,5 ч. Сразу после получения МЖ была подвергнута центрифугированию со скоростью вращения 4500 об/мин в течение 5 мин с целью удаления крупных агломератов.

Стабильность МЖ в исследуемых маслах достигается за счёт стерического отталкивания длинных молекулярных цепочек олеиновой кислоты, адсорбированных на поверхности  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [3]. Устойчивость МЖ к седиментации исследовалась по наличию осадка, выпавшего в течение времени. В таблице 1 приведены данные о минимальных концентрациях олеиновой кислоты, при которых МЖ обладала устойчивостью к седиментации в течение 1 месяца.

Таблица 1. Минимальная концентрация олеиновой кислоты, необходимая для получения устойчивой дисперсии магнитных наночастиц в неполярных дисперсионных средах

Номер образца	Дисперсионная среда	$\eta \cdot 10^3$ , Па*с	Минимальная конц. ПАВ, ммоль/г $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Наличие осадка
1	ТМ	12	1,647	-
2	ВМ - 3	23	1,711	-
3	ИМ	24	1,747	+

Методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) была исследована агрегативная устойчивость магнитных жидкостей. Распределения наночастиц по размерам в ТМ, ИМ и ВМ-3 приведены на рисунке 2.

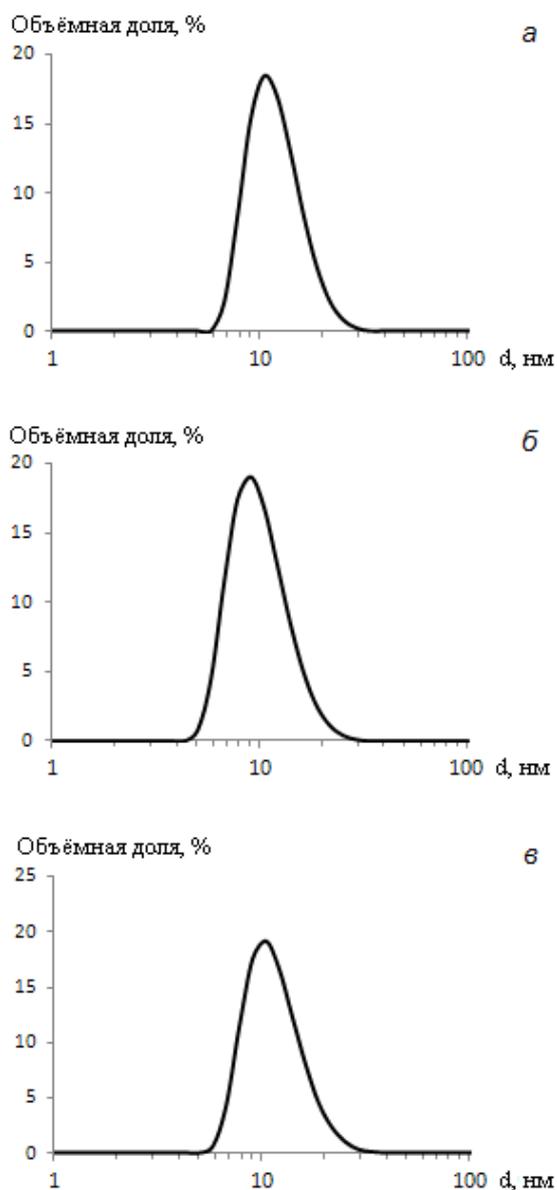


Рис. 2 Распределение наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в ТМ (а), ИМ (б), ВМ-3 (в)

Как видно из рисунка 2 размер стабилизированных частиц дисперсной фазы практически не зависит от дисперсионной среды. Средний размер частиц дисперсной фазы составил 14 нм для МЖ на основе ВМ-3 и 16 нм для МЖ на основе ИМ и ТМ. Увеличение среднего размера по сравнению с данными ПЭМ можно объяснить наличием слоя олеиновой кислоты, адсорбированной на поверхности частиц.

### Список литературы

1. Lukashova N.V., Savchenko A.G., Yagodkin Yu.D., Muradova A.G., Yurtov E.V. Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V.586. – P. 298–300.
2. López-López M.T., Durán J.D.G., Delgado A.V., González-Caballero F. Stability and magnetic characterization of oleate-covered magnetite ferrofluids in different nonpolar carriers // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 291. – P. 144- 151
3. Розенцвейг Р. Е. Феррогидродинамика: Пер. с англ. / Под ред. Гогосова В.В. М.: Мир, 1989. – 59-60 с.

УДК 544.35+539.21

Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Корчагина М.Г., Анисимова Е.Д., Королёва М.Ю.

## ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

**Щербаков Вячеслав Александрович**, магистрант 2 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail:

Vshcherbakov7@yandex.ru;

**Хасанова Ляйсан Ханифовна**, магистрант первого года кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

**Ракитин Андрей Игоревич**, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

**Широких Сергей Александрович**, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

**Корчагина Мария Георгиевна**, студентка 1 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

**Анисимова Екатерина Дмитриевна**, студентка 1 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

**Королёва Марина Юрьевна**, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*В работе получен нанокompозит на основе высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, содержащий в качестве добавки магнитные наночастицы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированные олеиновой кислотой. Показано, что введение магнитных наночастиц в полимерную структуру влияет на гидрофобность материала, а именно, увеличивает краевой угол смачивания от 144° до 154°. Установлено, что высокопористый нанокompозит, содержащий магнитные наночастицы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированные олеиновой кислотой, характеризуется меньшей скоростью впитывания и сорбционной емкостью по воде.*

**Ключевые слова:** нанокompозит, высокопористый полимер, магнитные наночастицы, гидрофобность, высококонцентрированная обратная эмульсия, сорбция

## STUDY OF HYDROPHOBICITY OF NANOCOMPOSITE ON THE BASE OF HIGHLY POROUS POLY(STYRENE-CO-DIVINYLBENZENE)

Shcherbakov V.A., Khasanova L.Kh., Rakitin A.I., Shirokikh S.A., Korchagina M.G., Anisimova E.D., Koroleva M.Y.

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

*Nanocomposite based on a highly porous poly(styrene-co-divinylbenzene) was obtained. This nanocomposite contained  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles modified with oleic acid. The incorporation of magnetic nanoparticles into the polymer structure affected the hydrophobicity of the material. The contact angle of wetting increased from 144° to 154°. The highly porous nanocomposite with magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles modified with oleic acid showed a lower absorption rate and a sorption capacity for water.*

**Keywords:** nanocomposite, highly porous polymer, magnetic nanoparticles, hydrophobicity, highly concentrated reversed emulsion, sorption

Разработка сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов является одной из актуальных проблем современной экологии. Одним из эффективных методов ликвидации разливов является сорбционный метод. Он в основном используется для ликвидации тонких пленок с поверхности водоемов, с которыми плохо справляются механические сборщики. Существуют различные материалы, которые можно использовать в качестве сорбентов нефтепродуктов, в том числе и высокопористые полимеры [1]. Достоинствами таких материалов являются: возможность регулирования структуры при варьировании состава и технологических параметров получения [2], высокая пористость и сорбционная ёмкость, плавучесть, устойчивость к воздействию климатических условий, а также дешевизна и простота производства. Сорбенты, используемые

для ликвидации разливов нефтепродуктов должны быть гидрофобными, чтобы обеспечить высокую селективность сорбции нефтепродуктов по сравнению с водой.

Один из способов получения высокопористого полимерного материала основан на полимеризации обратных высококонцентрированных эмульсий (с долей дисперсной фазы больше 0,74). В качестве дисперсной фазы используется вода, которую впоследствии удаляют посредством термической или лиофильной сушки [3, 4].

Для более широкого и удобного применения высокопористого полимерного материала в качестве сорбента можно создать композиционный материал, который будет состоять из высокопористого полимера в качестве матрицы и различных наночастиц в качестве наполнителя. Наночастицы могут придавать высокопористому полимерному

материалу новые свойства, такие как электрическая проводимость, улучшение механических свойств. Например, наполнителем могут служить магнитные наночастицы [5]. При использовании такого композита появится возможность извлекать сорбент после окончания процесса сорбции. В представленной работе был получен композиционный материал, созданный на основе высокопористой полимерной матрицы, состоящей из двух сополимеров – стирола и дивинилбензола, и магнитных наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , стабилизированных олеиновой кислотой.

В качестве матрицы, для получения нанокомпозита, использовался высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, полученный при использовании метода, основанного на полимеризации дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий. Дисперсионная среда высококонцентрированной обратной эмульсии состояла из смеси сомономеров, стирола и дивинилбензола. Доля дивинилбензола по отношению к стиролу составляла 10 об.%. Для стабилизации эмульсий использовали сорбитанмоноолеат (Span 80, ГЛБ 4,3) в количестве 5 об.% по отношению к смеси мономеров [7].

В качестве наполнителя использовали магнитные наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , стабилизированные олеиновой кислотой. Магнитные наночастицы были получены модифицированным методом соосаждения [6]. Частицы, покрытые олеиновой кислотой, добавлялись к смеси сомономеров в количестве 25 % от массы смеси.

Дисперсной фазой эмульсий являлся водный раствор пероксодисульфата аммония. Количество пероксодисульфата аммония, который служил инициатором радикальной полимеризации, составляло 3 мас.% от смеси сомономеров. Доля дисперсной фазы в эмульсиях была равной 95 об.%. Для получения высококонцентрированной обратной эмульсии в сосуд, содержащий смесь мономеров и сорбитанмоноолеат, с помощью перистальтического насоса добавляли водный раствор пероксодисульфата аммония со скоростью 3 мл/мин при перемешивании верхнеприводной мешалкой со скоростью 1200 об/мин. После добавления дисперсной фазы, сосуд с эмульсией переносили в печь и при температуре 65°C проводили полимеризацию. После завершения процесса полимеризации полимерный материал подвергался термической сушке при той же температуре.

Чтобы оценить влияние магнитных наночастиц, стабилизированных олеиновой кислотой, на свойства высокопористого полимерного материала, были получены образцы высокопористого полимера, не содержащего магнитные наночастицы, по вышеописанной методике.

Степень гидрофобности образца оценивали по краевому углу смачивания капель воды поверхности образца, а также по величинам скорости впитывания и сорбционной ёмкости по воде и углеводородному маслу. Угол смачивания определяли по

фотографиям капли воды на поверхности образцов. Скорость сорбции определяли по кинетическим кривым в начальный момент времени. Значения сорбционной ёмкости для воды сравнивали через 1 сут, а для углеводородного масла через 1 ч. Кинетические кривые сорбции представлены на рисунке 1.

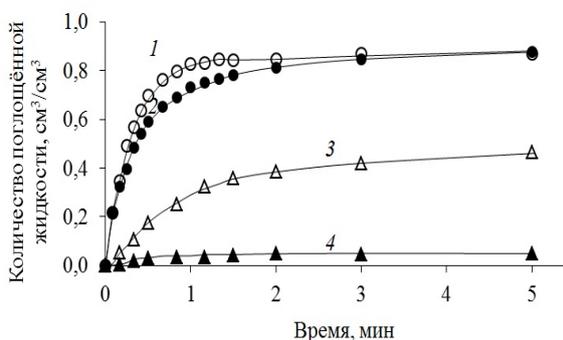


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции углеводородного масла полимерным материалом без магнитных наночастиц (1) и с наночастицами (2), сорбции воды полимерным материалом без магнитных наночастиц (3) и с наночастицами (4).

Из приведенных на рисунке 1 зависимостей видно, что включение в состав пористого полимерного материала магнитных наночастиц не оказывает существенного влияния на кинетику сорбции неполярной жидкости. При этом образец, содержащий наночастицы оксида железа, поглощает воду со значительно меньшей скоростью и в меньшей степени, чем образец без частиц.

На рисунке 2 представлены фотографии капель бидистиллированной воды, находящихся на поверхности образцов.

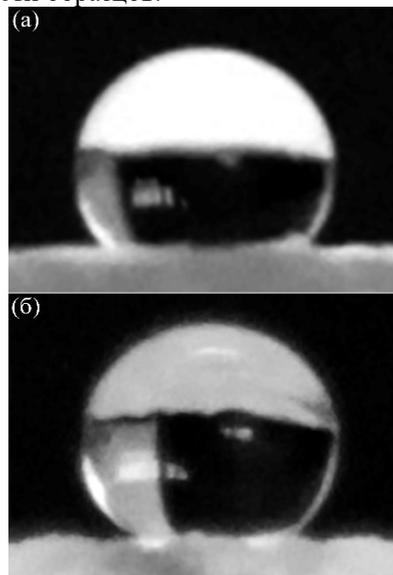


Рис. 2. Капли бидистиллированной воды на поверхности образцов: (а) – без магнитных наночастиц; (б) – с магнитными наночастицами

Для сравнения данные по величине краевого угла смачивания, скорости сорбции в начальный момент времени и сорбционной ёмкости приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение гидрофобности образцов

Образец	Краевой угол смачивания, °	Скорость сорбции в начальный момент времени, кг/(м <sup>2</sup> •с)		Сорбционная емкость, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	
		Углеводородное масло	Вода	Углеводородное масло	Вода
Без магнитных наночастиц	144	0,34	0,052	0,9	0,76
С магнитными наночастицами	154	0,33	0,003	0,9	0,10

Таким образом, при включении в состав высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола магнитных наночастиц, стабилизированных олеиновой кислотой, происходит увеличение гидрофобности поверхности. Краевой угол смачивания водой возрастает на 10° по сравнению с образцом, не содержащим наночастицы. Это приводит к значительному снижению скорости поглощения воды и сорбционной ёмкости по отношению к воде. Благодаря этим свойствам обеспечиваются возможность более эффективного использования высокопористых полимерных нанокомпозитов с магнитными наночастицами в качестве сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4702.2017.

#### Список литературы

1. Щербаков В. А., Хасанова Л. Х., Салатова Ю. А., Королёва М. Ю. // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. 30, № 12. — С. 40-42.
2. Щербаков В.А., Салатова Ю.А., Хасанова Л.Х., Королёва М.Ю. Влияние сорбитанмоноолеата на структуру высокопористого полистирола, полученного на основе обратных высококонцентрированных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. 30, № 12 (181). — С. 25-27.
3. Чекрыгина М. Ю., Королёва М. Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. — 2013. — Т. 27, № 6 (146). — С. 128-131.
4. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Получение наноматериалов на основе высокопористого полистирола // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (Москва, 22 - 25 ноября 2016 г.). — Москва, 2016. — С. 506-507.
5. Zhang N. et al. Facile preparation of magnetic poly(styrene-divinylbenzene) foam and its application as an oil absorbent // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. — Vol. 54, No 44. — P. 11033–11039.
6. Muradova A. G., Zaytseva M. P., Sharapaev A. I., Yurtov E. V. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles obtained by ageing method // Colloids and Surfaces A. — 2016. — Vol. 509. — P. 229–234.
7. Koroleva M. Y., Yurtov E. V. Investigation and modeling of the rheological properties of concentrated water-in-oil emulsions // Colloid J. — 1994. — Vol. 56, No 4. — P. 513-517.

УДК 666.233.

Овчинников-Лазарев М.А., Королёва М.Ю., Спицын Б.В.

## ОЧИСТКА ДЕТОНАЦИОННОЙ АЛМАЗСОДЕРЖАЩЕЙ ШИХТЫ

**Овчинников-Лазарев Максим Алексеевич**, магистрант 1 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: [13max94@gmail.com](mailto:13max94@gmail.com);

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

**Королёва Марина Юрьевна**, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

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

123480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

**Спицын Борис Владимирович**, д.х.н., главный научный сотрудник Лаборатории поверхностных явлений при низкоэнергетических воздействиях;

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (РАН)

119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, стр. 4

*Одним из направлений решения проблемы утилизации взрывчатых веществ боеприпасов по истечении гарантийного срока хранения является получение детонационной шихты, используемой для синтеза наноалмаза. В статье приведены термодинамические расчеты процесса очистки алмазсодержащей детонационной шихты и полученные экспериментальные результаты.*

**Ключевые слова:** утилизация взрывчатых веществ, очистка детонационной шихты, термодинамический расчет химических реакций, получение детонационного наноалмаза, очистка наноалмаза, выход целевого продукта.

## PURIFICATION OF DIAMOND-CONTAINING DETONATION SOOT

Ovchinnikov-Lazarev Maxim Alekseevich, Koroleva Marina Yuryevna, Spitsyn Boris Vladimirovich\*

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

\* A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

*One of the ways to solve the problem of explosives expired warranty period of storage utilization is detonation soot production, what is used to produce the nanodiamond. The paper presents the thermodynamic calculations of detonation soot cleaning process and first experimental results.*

**Keywords:** Utilization of explosives, purification of detonation soot, thermodynamic calculation of chemical reactions, production of detonation nanodiamond, purification of nanodiamond, yield of the target product.

### Введение

В настоящее время в арсеналах хранится большое количество боеприпасов с истекшим гарантийным сроком хранения и их использование по прямому назначению связано с большим риском возможных незапланированных взрывов, что обуславливает необходимость их обезвреживания. Самым простым методом (в настоящее время запрещённым) является уничтожение боеприпасов на специальных полигонах подрывом. Более экономически целесообразным является их утилизация с максимальным использованием входящих в них компонентов – сохранённых взрывчатых веществ (ВВ).

Извлечение ВВ из боевых частей боеприпасов осуществляют методом струйной выплавки, гидравлическим вымыванием, растворением и другими методами, в том числе воздействием сверхнизких температур [1]. Полученное в результате утилизации ВВ может быть использовано в производстве промышленных ВВ, но наиболее прогрессивным направлением является их применение для получения детонационной шихты и получением из неё после надлежащей очистки

ультрадисперсного детонационного наноалмаза (ДНА). Ввиду наличия в неалмазных и неуглеродных примесей она подлежит фазовой и химической очистке [2] для получения целевого продукта – ДНА. Его состав (в мас. %): С (~85%); О (~11%); Н (1–3%); N (2–3%). Кроме того, ДНА может содержать до несколько мас. % зольных примесей (оксиды железа, цинка, меди и др.).

Первые успешные работы по синтезу ДНА были выполнены в нашей стране в 1963 г., однако широкое исследование закономерностей синтеза, особенностей структуры и свойств порошков наноалмаза, а также его практического применения были развёрнуты только в последние два десятилетия. Первой стадией получения наноалмаза методом детонационного синтеза заключается в подрыве заряда взрывчатых веществ (ВВ) в герметично закрытой взрывной камере. При взрыве за счёт детонации и ударных волн в камере образуются зоны с повышенными давлением и температурой, в которых происходит синтез алмаза. Подлежащий утилизации продукт - смесь мощных кислород дефицитных ВВ (тринитротолуол, гексоген) при их подрыве обеспечивают условия

термодинамической стабильности алмаза (~25 ГПа, ~3000 К), делящиеся на фронте детонационной волны ~1 мкс [3].

Области реализованного и потенциального применения ДНА весьма обширны (рис.1). Несмотря на сравнительно малые размеры (4-5 нм), нанокристаллы алмаза, полученные методом детонационного синтеза, обладают высокой твердостью и прочностью, свойственной природному алмазу.



Рис.1. Сферы применения ДНА

Исходным строительным материалом в процессе синтеза наноалмазов (ДНА) является углерод, входящий в состав ВВ. Дополнительные углеродсодержащие добавки, вводимые в заряды ВВ, повышают выход целевого продукта и изменяют размеры и морфологию наноалмазов.

Наиболее сложными стадиями в процессах получения ДНА – фазовая и химическая очистка детонационной шихты.

Главная задача процесса – выделение целевого продукта с минимальными потерями и необходимой степенью чистоты. Относительно высокая химическая стабильность алмаза позволяет сделать этот процесс достаточно эффективным.

Ультрадисперсный алмаз детонационного синтеза вследствие очень малого размера частиц и большой удельной поверхности обладают максимальной реакционной способностью в сравнении с другими видами синтетического алмаза. В результате особенностей проведения синтеза (взрывная камера) для него характерен специфический набор примесей. Кроме алмазной фазы неалмазных фаз углерода исходная шихта содержит оксиды и карбиды железа, металлическое железо и ряд других примесей (до 2 мас. %) Поэтому выделение фазы алмаза представляет собой достаточно сложную проблему [4].

### Теоретический анализ

Методы очистки НА можно разделить на жидкофазные и газофазные. Жидкофазное окисление проходит с приемлемыми скоростями при высоких температурах. Поэтому окислительные смеси готовят из высококипящих кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) с добавлением активного окислителя ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и т.д.).

Сравнительный анализ наиболее распространенных методов жидкофазной очистки представлен в работе [5]. Наименьшие потери алмазной фазы наблюдаются при использовании смесей азотной и серной кислот. Использование смесей с хромовой кислотой и окисление азотной кислотой при повышенном давлении приводит к потерям алмазной фазы, а применение разбавленных растворов азотной кислоты не обеспечивает полного окисления неалмазных форм углерода. Недостатком жидкофазных методов очистки является загрязнение поверхности ДНА солевыми группами, входящими в состав очистительных смесей. Кроме того, после очистки необходима стадия промывки водой, на которой происходит значительная потеря мелкодисперсной фракции ДНА. Тем не менее нагрев в разбавленной  $\text{HNO}_3$  (60%) при 200<sup>0</sup>С и 90 атм является промышленным методом получения ДНА из детонационной шихты.

Газофазная очистка имеет как позитивные, так и негативные стороны. С ее помощью трудно избавиться от несгораемых примесей металлов и их соединений, которые обязательно сопутствуют продукту, полученному в детонационной камере. Зато «сухие» методы хорошо справляются с неалмазными формами углерода и не требуют в финале промывки.

### Экспериментальная часть

Перед проведением эксперимента  $\text{HNO}_3$  наливалась в кварцевую лодочку, затем лодочка помещалась в реактор (рис.2). Предварительно взвешенный образец помещался в зону нагрева. После этого в реакторе производится постепенный нагрев  $\text{HNO}_3$  (60%) до 120<sup>0</sup>С и нагрев исследуемого образца до 280<sup>0</sup>С. Требуемый температурный режим устанавливался 15 мин, газовая очистка продолжалась при 280<sup>0</sup>С 40 мин.

После обработки образец охлаждался непосредственно в реакторе в атмосфере паров азотной кислоты и взвешивался.

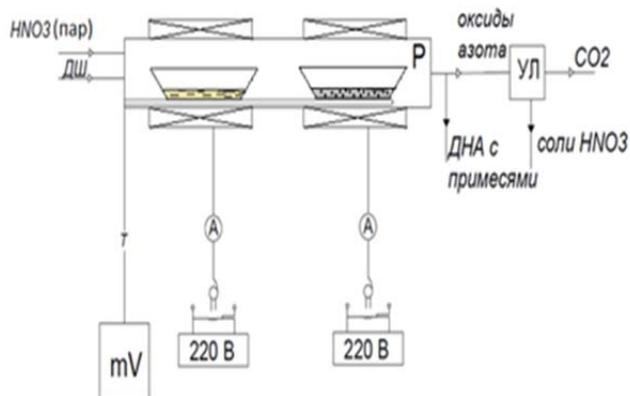


Рис.2. Схема проведения обработки образца в парах азотной кислоты на установке: Р – реактор; УЛ – поглотитель паров оксидов азота и непрореагировавших паров HNO<sub>3</sub>; А – амперметр; Т – терморпара; mV – милливольтметр.

### Полученные результаты

Результаты серии экспериментов следующие: процентное содержание ультрадисперсного наноалмаза различно по отношению к исходной массе детонационной шихты (таблица 1), а также по результатам опытов были получены образцы исходного и целевого продукта (рис.3).

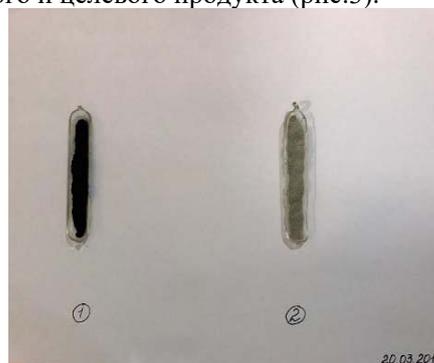


Рис. 3. Образец детонационной шихты марки «ША-А»: 1 - до обработки в HNO<sub>3</sub>; 2 - полученный ДНА после обработки

Таблица 1. Процентное содержание ультрадисперсного наноалмаза по отношению к исходной массе детонационной шихты.

	опыт №1	опыт №2	опыт №3	опыт №4	опыт №5
<i>m</i> (начальная)	4г 470мг	4г 579мг	20г 778мг	22г 692мг	10г 893мг
<i>m</i> (конечная)	4г 407мг	4г 458мг	20г 463мг	22г 364мг	10г 621мг
ДНА (% мас.)	55,5	48,5	48,0	48,6	52,1
ДНА (сред. % мас.)	50,53				

### Выводы

1. Проведены экспериментальные исследования по фазовой очистке детонационной шихты от неалмазной фазы (графит и аморфный углерод) с помощью перегретых паров HNO<sub>3</sub>. В результате очистки детонационной шихты выход наноалмаза составил не менее 50%.

2. Двухстадийный процесс превращения основных неуглеродных примесей посредством мягкого хлорирования, с последующей сублимацией летучих хлоридов обеспечивает очистку ДНА от металлических примесей.

### Список литературы

1. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии взрывчатых веществ. – М.: Академкнига, 2004. – 397с.

2. Денисов С.А., Спицын Б.В. Газофазный метод очистки продуктов детонационного синтеза наноалмаза от неалмазных форм углерода и неуглеродных примесей // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. 23, №9 (102). – С. 71-76.

3. Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, №3. – С. 123-125.

4. Верещагин А.Л., Петрова Л.А., Петров Е.А., Новоселов В.В. и др. Свойства углерода продуктов детонации взрывчатых веществ // X Симпозиум по горению и взрыву «Детонация»: тезисы докладов. – Черноголовка: ОИХФ, 1992. С. 119-120.

5. Ларионова И.С., Верещагин А.Л. Влияние природы окислителя и температуры на окисление ультрадисперсных фаз углерода // Матер. конф. «Наука и технологии: реконструкция и конверсия предприятий». – Бийск: БТИ, 2000. – С. 59-61.

**СПЕЦИАЛЬНАЯ ХИМИЯ, ПОЖАРНАЯ  
ПРОМЫШЛЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ (ТЕХНОЛОГИИ И  
МАТЕРИАЛЫ СПЕЦИАЛЬНОГО И ДВОЙНОГО  
НАЗНАЧЕНИЯ, ПОЖАРО- И ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ)**

УДК 614.835

Перекактова Е.С., Райкова В.М., Акинин Н.И.

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ****Перекактова Екатерина Сергеевна**, студентка 4 курса инженерного химико-технологического факультета;**Райкова Влада Мирославовна**, к.т.н., доцент кафедры техносферной безопасности, e-mail: [cherford1@yandex.ru](mailto:cherford1@yandex.ru)**Акинин Николай Иванович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой техносферной безопасности;

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, корп. 1

*Проведен анализ экспериментальных данных по температуре самовоспламенения ( $t_{св}$ ) для 17 n-алканов и 41 изоалкана. Установлено, что при одинаковом количестве атомов углеводородов в молекуле  $t_{св}$  для изоалканов выше, чем для n-алканов. Проведен расчет  $t_{св}$  n-алканов и изоалканов. Показано, что для ряда изоалканов наблюдается заметное отклонение результатов расчета от экспериментальных данных.*

**Ключевые слова:** алканы, изоалканы, температура самовоспламенения, пожаро- и взрывобезопасность.

**INFLUENCE OF HYDROCARBON STRUCTURE ON SELF-FLAMMABLE TEMPERATURE**

Perekatnova E.S., Raikova V.M., Akinin N.I.

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

*The experimental data on the self-flammable temperature ( $t_s$ ) for 17 n-alkanes and 41 iso-alkanes are analyzed. It has been established that for the same number of carbon atoms in the molecule,  $t_s$  for isoalkanes is higher than for n-alkanes. Calculations of  $t_s$  n-alkanes and isoalkanes were carried out. The calculation results of  $t_s$  some isoalkanes differ noticeably from the experimental data.*

**Key words:** n-alkanes, isoalkanes, self-flammable temperature, fire and explosion safety.

Температура самовоспламенения, ( $t_{св}$ ) – это наименьшая температура окружающей среды, при которой в условиях специальных опытов наблюдается процесс самовоспламенения вещества. Сущность метода [1] определения  $t_{св}$  заключается во введении определенной массы вещества в нагретый объем. Изменяя температуру в опыте, находят ее минимальное значение, при которой происходит самовоспламенение вещества. Температура самовоспламенения является важнейшей характеристикой пожаро- и взрывобезопасности веществ и технологических сред. Ее применяют при определении группы взрывоопасной смеси для выбора типа взрывозащищенного электрооборудования, при разработке мероприятий по обеспечению пожаро- и взрывобезопасности технологических процессов. Также  $t_{св}$  необходимо включать в стандарты или технические условия на вещества и материалы.

В жидком моторном топливе в зависимости от состава исходного сырья и технологии его переработки может содержаться свыше 200 индивидуальных углеводородов различного строения, содержание которых определяет свойства топлива, в том числе и показатели пожарной опасности.

Физико-химические свойства [2] и показатели пожарной опасности [3, 4] алканов изучены достаточно хорошо. Для n-алканов получены корреляционные зависимости этих характеристик от числа атомов углерода в молекуле ( $n_c$ ).

В настоящей статье представлены результаты анализа влияния строения алканов на температуру самовоспламенения и возможности применения расчетных методов для прогнозирования  $t_{св}$ . В качестве объектов исследования были выбраны 17 n-алканов и 41 изоалкан.

На рис.1 в координатах  $t_{св} - n_c$  представлены справочные данные [3] по температуре самовоспламенения n-алканов C2–C17 и изоалканов C4–C10 с одним, двумя и тремя заместителями. С ростом  $n_c$  от 2 до 6 величина  $t_{св}$  n-алканов стремительно уменьшается от 515 до 230°C, при дальнейшем увеличении  $n_c$  снижение  $t_{св}$  замедляется и, начиная с нонана,  $t_{св}$  остается практически постоянной 200-207°C.

Зависимость температуры самовоспламенения от числа атомов углерода для n-алканов C2–C17 можно описать с помощью уравнения полинома 4-ой степени:

$$t_{св} = -0,0044n_c^4 - 0,1563n_c^3 + 10,174n_c^2 - 140,41n_c + 778,71, (1)$$

Коэффициент корреляции – 0,9726, среднее абсолютное отклонение результатов расчета от справочных данных – 9,4°C.

Следует отметить, что при одинаковом значении  $n_c$  температура самовоспламенения изоалканов выше, чем для n-алканов, с увеличением числа заместителей эта разница возрастает и в отдельных случаях достигает более 200°C.

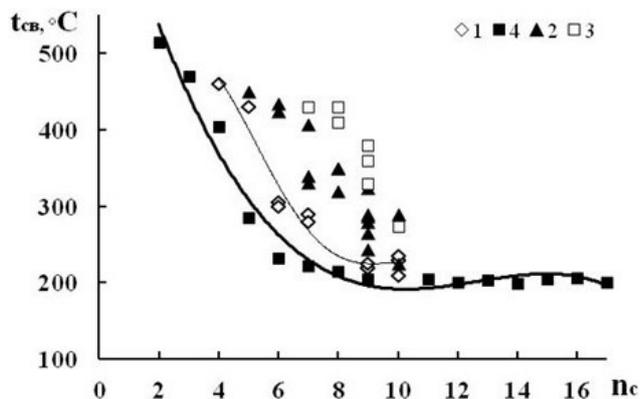


Рис. 1. Связь температуры самовоспламенения алканов различного строения с числом атомов углерода в молекуле:

1 – один заместитель, 2 – два заместителя, 3 – три заместителя, 4 – н-алканы, линия – описание по уравнению (1).

Для расчета температуры самовоспламенения алканов различного строения можно использовать метод [5], учитывающий структуру молекулы. Расчет проводится с применением двух уравнений:

$$t_{cv} = 300 + 116 \sqrt{5 - l_{cp}} \quad \text{при } l_{cp} \leq 5, \quad (2a)$$

$$t_{cv} = 300 - 38 \sqrt{l_{cp} - 5} \quad \text{при } l_{cp} > 5, \quad (2б)$$

где  $l_{cp}$  – условная средняя длина молекулы соединения, равная среднему арифметическому всех возможных длин цепей молекулы:

$$l_{cp} = \frac{\sum_{j=1}^{n_{ц}} l_j}{n_{ц}},$$

где  $l_j$  – длина одной цепи молекулы;

$n_{ц}$  – число цепей в молекуле:

$$n_{ц} = 0,5 m(m - 1),$$

где  $m$  – число конечных групп ( $-\text{CH}_3$ ) в молекуле.

Для н-алканов C1-C5 расчет проводили по уравнению (2a), для остальных н-алканов – по уравнению (2б). Для н-алканов  $m=2$ ,  $n_{ц}=1$ ,  $l_{cp}=n_c$ . Сравнение результатов расчета температуры самовоспламенения н-алканов со справочными данными представлено на рис. 2. Коэффициент корреляции расчетной зависимости составил 0,9874, среднее абсолютное отклонение результатов расчета от экспериментальных данных – 8,1°C.

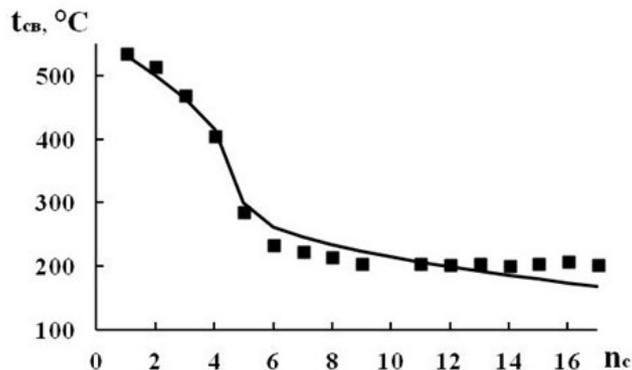


Рис. 2. Сравнение результатов расчета температуры самовоспламенения н-алканов со справочными данными: точки – данные [3], линия – расчет по уравнениям (2a) и (2б).

Условная средняя длина молекулы изомеров алканов зависит от числа  $-\text{CH}_3$  групп в молекуле и их расположения. На рис. 3 приведена зависимость температуры самовоспламенения изоалканов от условной средней длины молекулы. Коэффициент корреляции расчетной зависимости составил 0,939, что значительно ниже по сравнению с н-алканами. Среднее абсолютное отклонение расчетных значений от справочных данных для изоалканов с одним заместителем составляет 20°C, с двумя – 13,5°C, с тремя – 10°C. Следует отметить, что расчетная кривая отражает характер зависимости температуры самовоспламенения от условной длины молекулы, но для целого ряда веществ дает завышенные значения  $t_{cv}$ . Например, для 2-метилпентана и 3-метилпентана, разница между расчетным и экспериментальными значениями  $t_{cv}$  составляет 89 и 95°C.

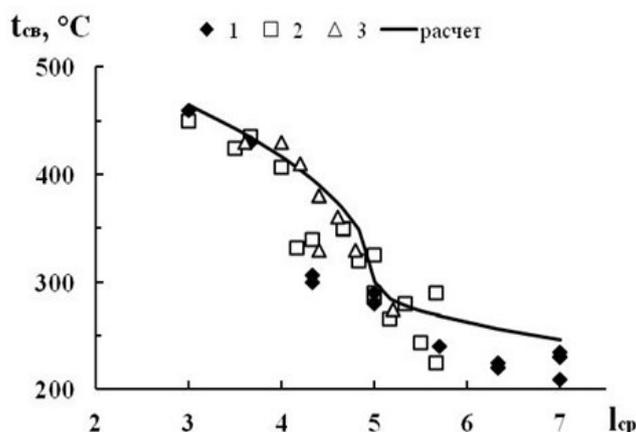


Рис.3. Зависимость температуры самовоспламенения изоалканов от условной средней длины молекулы: линия – расчет по уравнениям (2a) и (2б), точки – справочные данные [3]: 1 – один заместитель, 2 – два заместителя, 3 – три заместителя.

Различия в значениях температуры самовоспламенения алканов связаны с особенностями окисления углеводородов при горении [6, 7], которое протекает по цепному разветвленному механизму. Продуктами медленного окисления н-алканов являются формальдегид и другие альдегиды. Повышение концентрации

формальдегида приводит к увеличению скорости реакции. Медленное окисление изомеров алканов останавливается после того, как окислению подверглось примерно столько атомов С, сколько их находится в наиболее длинной алкильной группе молекулы. После того как окисление прошло вплоть до атома С, к которому присоединена побочная подгруппа, следует ожидать образование кетонов, которые являются более устойчивыми к окислению, нежели альдегиды.

Установлено, что для n-алканов с длинной цепью температура самовоспламенения не зависит от ее длины и составляет около 200°C (рис.1 и 2). Это связано с возникновением «холодного пламени» [6, 7]. Холодные пламена являются основной формой нетеплового самоускоряющегося режима реакции. Для изоалканов холодное пламя проявляется очень редко.

Закономерность возникновения холодных пламен трудно регламентировать, и они могут привести к преждевременному самовоспламенению топлива в цилиндре двигателя. Другая опасность низкотемпературного самовоспламенения заключается в возможности возникновения пульсирующего режима – периодическое затухание и снова вспыхивание холодных пламен.

Для предотвращения возникновения холодных пламен и повышения взрывобезопасности работы двигателя в составе топлива должно содержаться меньше n-алканов с длинной цепью и больше разветвленных изоалканов. Аналогичные требования предъявляются к моторным топливам для обеспечения их детонационной стойкости, оцениваемой октановым числом.

## Литература

1. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/gost-12-1-044-89> (дата обращения 30.04.2017).
2. Татевский В. М. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов. – М.: Гостоптехиздат, 1960.– 412 с.
3. Корольченко А. Я., Корольченко Д. Я. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. – М.: Асс. «Пожнаука», 2004.– Ч. 1 – 713 с.; Ч. 2 – 774 с.
4. Акинин Н. И., Бабайцев И. В. Техносферная безопасность. Основы прогнозирования взрывобезопасности парогазовых смесей. Учебное пособие. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2016. – 248с.
5. Шебеко Ю. Н. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: руководство / Ю. Н. Шебеко, В. Ю. Навцена, С. Н. Копылов, В. И. Горшков, И. А. Корольченко, Н. А. Полетаев, Н. Л. Полетаев, О.В. Васина, В. Н. Веревкин, С. Г. Белов). –М.: ВНИИПО –2002. – 77 с.
6. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. 2-е изд. – М.: Мир, 1968. – 592 с.
7. Розловский А. И. Основы техники взрывоопасности при работах с горючими газами. –М.: Химия, 1980. – 376 с.

УДК 662.2+547.426

Давиденко А.С., Топчий М.А., Грибанов П.С., Асаченко А.Ф., Плешаков Д.В.

## ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ ТЕТРАНИТРАТ ЭРИТРИТА–ГЕКСАНИТРАТ СОРБИТОЛА

**Давиденко Алексей Сергеевич**, студент 6 курса инженерного химико-технологического факультета;

**Плешаков Дмитрий Викторович**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений инженерного химико-технологического факультета, e-mail:dmvpl@mail.ru;

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

125047, Москва, Миусская пл., 9, Россия

**Асаченко Андрей Федорович**, к.х.н., с.н.с.;

**Грибанов Павел Сергеевич**, аспирант;

**Топчий Максим Анатольевич**, м.н.с.;

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский проспект, 29, Россия

*В настоящей работе с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии построена диаграмма плавкости системы тетранитрат эритрита–гексанитрат сорбитола. Найден состав (39,7 мас.% тетранитрата эритрита–60,3 % гексанитрата сорбитола) и температура плавления (36,4 °С) эвтектики. Показано, что свойства двухкомпонентного расплава нитроэфиров отличаются от свойств идеального раствора.*

**Ключевые слова:** тетранитрат эритрита, гексанитрат сорбитола, диаграмма плавкости.

## MELTING DIAGRAM OF SYSTEM ERYTHRITOL TETRANITRATE–SORBITOL HEXANITRATE

Davidenko A.S., Topchiy M.A.\*, Gribanov P.S.\*, Asachenko A.S.\*, Pleshakov D.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Miusskaya sq., 9, Russia

\*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, 119991 Moscow, Leninskiy prospect, 29, Russia

*In this work was obtained melting diagram of system erythritol tetranitrate–sorbitol hexanitrate. It was found composition (erythritol tetranitrate 39.7 wt.% – sorbitol hexanitrate 60.3 %) and melting temperature (36.4 °C) of eutectic. It was shown, that properties of two-component melt nitroesters differ from ideal solution.*

**Keywords:** erythritol tetranitrate, sorbitol hexanitrate, melting diagram.

Тетранитрату эритрита (ETN) и гексанитрату сорбитола (SHN) посвящено большое количество публикаций. Информацию о получении, свойствах ETN и SHN, и о энергетических материалах на их основе можно найти в справочниках, статьях и большом количестве патентов. Некоторые из них приведены в литературном обзоре [1-10]. Однако, в литературе отсутствуют данные о диаграмме плавкости системы ETN–SHN. Построение такой диаграммы является целью настоящей работы.

ETN и SHN был синтезирован А.Ф. Асаченко, П.С. Грибановым и М.А. Топчий.

Диаграмма плавкости системы ETN–SHN была построена с помощью дифференциального сканирующего калориметра фирмы “Mettler” DSC 822°/500. Измерения проводили в потоке азота с расходом 50 мл/мин. Образцы завальцовывали в алюминиевые кюветы емкостью 40 мкл. Калибровку калориметра проводили по стандартным образцам чистых металлов (Zn и In).

На рис. 1 показаны типичные термограммы бинарных систем. В случае избытка SHN (кривая 1) на термограмме можно выделить эндотермический

пик соответствующий плавлению избыточного компонента. В случае избытка ETN (кривая 2) на термограмме можно выделить эндотермические пики соответствующие плавлению эвтектики и избыточного компонента.

Диаграмма плавкости представлена на рис. 2. Эвтектика содержит 39,7 мас.% тетранитрата эритрита и 60,3 % гексанитрата сорбитола. Температура плавления эвтектики составляет 36,4 °С.

Оценка состава и температуры плавления эвтектики с помощью уравнения Шредера[11] показывает, что эвтектика содержит 31,3 мас.% тетранитрата эритрита и 68,7 % гексанитрата сорбитола. Температура плавления эвтектики в этом случае составляет 42,5 °С. Таким образом, свойства расплава ETN–SHN отличаются от свойств идеального раствора.

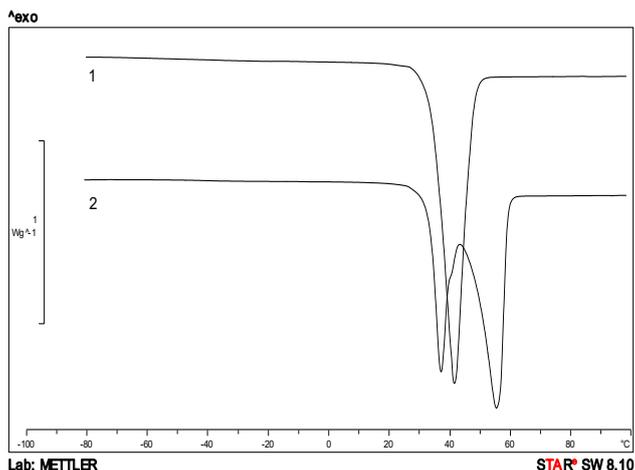


Рис. 1. Термограммы системы ETN-SHN, полученные с помощью дифференциального сканирующего калориметра. Концентрация ETN: 30,6 (1), 69,1 (2) мас.%. Скорость нагревания: 10 град./мин.

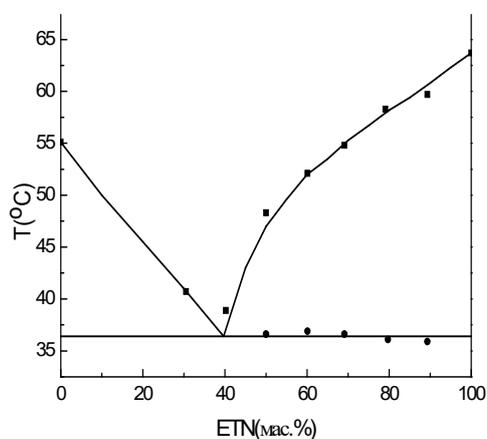


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы ETN-SHN.

## Литература

1. Хмельницкий Л.И. Справочник по взрывчатым веществам. – Т. 2. – М.: Военная артиллерийская инженерная академия им. Ф.Э. Дзержинского, 1961.
2. Urbansky T. Chemistry and technology of explosives. – V. 2. – Pergamon Press Book, 1965.
3. Qi-Long Yan, Kunzel M., Zeman S., Svoboda R., Bartoskova M. The effect of molecular structure on thermal stability, decomposition kinetics and reaction models of nitric esters // *Thermochimica Acta.* – 2013. – V. 566. – P. 137.
4. Kunzel M., Nemeč O., Matyas R. Erythritol tetranitrate as a sensitizer in ammonium nitratebased explosives // *Central European Journal of Energetic Materials.* – 2013. – V.10. – № 3. – P. 351.
5. Kunzel M., Qi-Long Yan, Selesovsky J, Zeman S, Matyas R. Thermal behavior and decomposition kinetics of ETN and its mixtures with PETN and RDX // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2014. – V. 115. – P. 289.
6. Manner V., Tappan B., Scott B., Preston D., Brown G. Crystal structure, packing analysis, and structural-sensitivity correlations of erythritol tetranitrate // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14. – P. 6154.
7. Zeman S, Qi-Long Yan, Kunzel M. The correlations among detonation velocity, heat of combustion, thermal stability and decomposition kinetics of nitric esters // *Proc. 2013 International autumn seminar on propellants, explosives and pyrotechnics.* – Chengdu, Sichuan Province, China, 2013. – P. 273.
8. Bergeim R.H. Nitrated sorbitol // Патент US 1751438 A. 1930.
9. Teeple O. J. Process of producing propellant powder // Патент US 1924465 A. 1933.
10. Griffith G.L. Process for continuous automated vibrational drying of explosives and apparatus // Патент US 3456357 A. 1969.
11. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975.

УДК 678,5.046

Евсеев Н.Е., Сизова А.А., Плешаков Д.В.

## ПРОСТОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ НАПОЛНИТЕЛЯ

**Евсеев Никита Евгеньевич**, студент 6 курса инженерного химико-технологического факультета;  
**Плешаков Дмитрий Викторович**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений инженерного химико-технологического факультета, e-mail:dmvpl@mail.ru;  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

**Сизова Анастасия Александровна**, инженер-технолог;  
ФГУП “Федеральный центр двойных технологий”Союз”,  
140090 Московская область, ул. Академика Жукова, 42, Россия

*Предложен простой метод получения полимерных нанокмпозитов с большим содержанием наполнителя. Нанокмпозиты получали в результате перехода коллоидного раствора мелкодисперсного стеклообразного полимера в пластификаторе в гель. Объектами исследования были сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты ВИТАН, смесевой пластификатор ЭДОС и углеродные нанотрубки. В лабораторных условиях получены композиты содержащие 40 мас.% нанотрубок. Электропроводность таких композитов в ~50 раз больше результатов приведенных в литературе для систем с неориентированными нанотрубками.*

**Ключевые слова:** сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты, полимерные нанокмпозиты, электропроводность.

## SIMPLE METHOD RECEIPT POLYMER NANOCOMPOSITES THAT CONTAIN LARGE QUANTITY OF FILLER

Evseev N.E., Sizova A.A.\*, Pleshakov D.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Miusskaya sq., 9, Russia

\*Federal state unitary enterprise “Federal center of dual-use technology “Souz”,  
140090 Moscow district, Akademika Zhukova st., 42, Russia

*We propose simple method receipt of polymer nanocomposites that contain large quantity of filler. It is based on transition colloid fine glass polymer in plasticizer to gel. Nanocomposites contained copolymer methylmethacrylate and methacrylic acid, mixed plasticizer EDOS and carbon nanotubes. It was obtained composites that contain 40 wt.% carbon nanotubes in laboratory. Electrical conduction that nanocomposite in ~ 50 times more then literature results for systems with non-orientation nanotubes.*

**Key words:** copolymer methyl methacrylate and methacrylic acid, polymer nanocomposites, electrical conduction.

В настоящее время композиционные материалы на основе полимеров, содержащие наноразмерные наполнители, интенсивно изучаются и находят широкое применение [1-5].

Одной из серьезных проблем является введение в композиционный материал большого количества наноразмерных наполнителей. Вязкость пластифицированных полимеров значительно превышает вязкость низкомолекулярных соединений. В свою очередь, наноразмерные наполнители имеют большую удельную поверхность. Поэтому для полимерных нанокмпозитов характерна сильная зависимость вязкости от концентрации наполнителя. Как правило, при концентрации наполнителя  $\geq 10\%$  неотвержденные нанокмпозиты полностью теряют технологические свойства. Для решения этой проблемы применяют удаляемые летучие растворители (например ацетон) [6] или проводят

реакцию полимеризации после смешения нанонаполнителя и мономера [3].

В настоящей работе предложен простой метод получения полимерных нанокмпозитов с большим содержанием наполнителя. Нанокмпозиты получали в результате перехода коллоидного раствора мелкодисперсного стеклообразного полимера в пластификаторе в гель. Объектами исследования были сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты ВИТАН, смесевой пластификатор ЭДОС и углеродные нанотрубки.

Промышленный образец полимера ВИТАН содержал 95 % метилметакрилата и 5 % метакриловой кислоты. Средневязкостная молекулярная масса – 1360000 г/моль. Полимер представляет собой мелкодисперсный стеклообразный порошок с размером частиц 5-10 мкм.

Для пластификации полимера ВИТАН использовали смесевой пластификатор ЭДОС [7].

Основными компонентами пластификатора ЭДОС являются 4,4-диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксан, 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксан и 4-{2-[(третбутоксиметокси)-метокси]этил}-4-метил-1,3-диоксан. Содержание пластификатора в связующих композитов составляло от 62,5 до 66,7 мас. %.

Углеродные нанотрубки (УНТ) марки Dealtom были любезно предоставлены О.В. Демичевой (ООО НПП «Центр нанотехнологий»). Характеристики УНТ представлены в табл. 1.

Для изучения механических свойств связующих и композитов использовали разрывную машину Р-5. Для изучения реологических характеристик коллоидных растворов применяли ротационный вискозиметр Rheotest-2. Измерение электропроводности композитов осуществляли с помощью цифрового микрометра МН-10 с использованием 4-проводной схемы включения, позволяющей исключить сопротивление подводящих проводов.

Таблица 1. Характеристики нанотрубок Dealtom

Внешний диаметр, нм	49,3 – 72,0
Внутренний диаметр, нм	13,3
Длина нанотрубок, мкм	5,0
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	97,55
Температура начала сгорания, °С	517

Получение нанокомпозитов включало в себя следующие стадии:

1) Смешение полимера ВИТАН, пластификатора ЭДОС и УНТ. Смешение проводили в лабораторном стакане при комнатной температуре. При комнатной температуре ВИТАН находится в стеклообразном состоянии. Диффузия пластификатора в полимер затруднена. В результате смешения получали коллоидный раствор (пасту) полимера ВИТАН и УНТ в пластификаторе ЭДОС. Реологические характеристики паст представлены в табл. 2. Пасты легко перемешиваются и формируются.

2) Пасты выливали в тефлоновую форму и термостатировали в течение 2 часов при температуре 80 °С. Полимер ВИТАН расстекловывался и интенсивно набухал в пластификаторе ЭДОС. После охлаждения получали нанокомпозиты, механические свойства которых показаны в табл. 2. Для улучшения механических свойств в систему добавляли эпоксидную смолу УП-610 [8]. Смола реагирует с карбоксильными группами полимера ВИТАН образуя химическую сетку и увеличивая разрывное напряжение и деформацию.

Таблица 2. Реологические свойства паст и механические свойства композитов

Концентрация УНТ в композите, мас.%	Вязкость пасты, Па с*	Разрывная прочность, МПа	Разрывная деформация, %
0	12	0,17	630
10	116	0,41	327
20	264	0,38	231
30	571	0,39	125
40	1020	0,20	42
40	—	0,37**	98**

\*Скорость сдвига 10 с<sup>-1</sup>

\*\*Свойства композита после отверждения УП-610

В настоящей работе также измеряли электропроводность композита содержащего 40 мас.% нанотрубок. На рис. 1 показана вольт-амперная характеристика, а в табл. 3 электропроводность композита сравнивается с литературными данными. Благодаря высокой концентрации УНТ электропроводность композита в ~ 50 раз больше результатов приведенных в литературе для систем с неориентированными нанотрубками.

Авторы выражают искреннюю признательность профессору Э.Г. Ракову, О.В. Демичевой и А. Крюкову за помощь и полезную дискуссию.

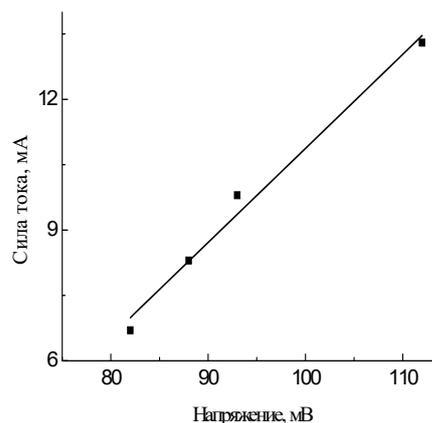


Рисунок 1. Вольт-амперная характеристика нанокомпозита содержащего 40 мас.% УНТ.

Таблица 3. Электропроводность нанокомпозитов

Связующее	Концентрация нанотрубок, %	Электропроводность, См/см
Поливинилхлорид	0,7	$10^{-4}$ [9]
Полиамид	2,2	$0,5 \cdot 10^{-8}$ [10]
	2,7	$1,5 \cdot 10^{-5}$ [10]
	4,5	$0,66 \cdot 10^{-3}$ [10]
Эпоксидная смола, система отверждения	6,0	10 [11]
ВИТАН, ЭДОС, УП-610	40	455

### Литература

1. Помогайло А.Д. Гибридные полимер - неорганические нанокомпозиты // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – №1. – С. 60.
2. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Химия, 2008.
3. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Колесников Д.А. Наноструктурные покрытия и наноматериала. – М.: Книжный дом «Либроком», 2013.
4. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: Книжный дом «Либроком», 2014.
5. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода.—М.: Ленард, 2015.
6. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянчик Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокомпозитов сУНТ // Труды ВИАМ. – 2016. – № 3. – С. 54.
7. Готлиб Е.М. Отходы и побочные продукты народно-хозяйственных производств – сырье для органического синтеза.– М.: Химия, 1989.
8. Ли Х., Невил К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. / Пер. с англ. – М.: Энергия, 1973. – 415 с.
9. Mamunya E., Boudenne A., Lebovka N., Ibo L., Candau Y., Lisinova M. Electrical and thermophysical behaviour of PVC–MWCNT nanocomposites // Compos. Sci. Techn. – 2008. – V.68. – P.1981-1988.
10. Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H., Friedrich C., Vathauer M., Warth H. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamid-6 and its blend with acrylonitrile/butadiene/styrene // Polymer. – 2004. – V.45. – P.739-748.
11. Garcia E.J., Saito D.S., Megalini L., Hart A.J., Guzman de Villoria R., Wardle B.L. Fabrication and multifunctional properties of high volume fraction aligned carbon nanotube thermoset composites // Journal of nano systems & technology. – 2009. – V.1. – №1.— P.1-11.

УДК 628.316.12

Баранова М. В., Шарифуллина Л.Р.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ К ИОНАМ ХРОМА (VI)

**Баранова Марина Вячеславовна**, студентка 4 курса инженерного химико-технологического факультета;  
**Шарифуллина Лилия Ринатовна**, канд.хим.наук, доцент, доцент кафедры техносферной безопасности, e-mail: [alishari@yandex.ru](mailto:alishari@yandex.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В работе рассмотрено влияние природы и свойств активных углей на их сорбционную активность по отношению к ионам хрома (VI) в водных растворах. Среди применяемых сорбентов углеродные материалы являются наиболее перспективными. Их сорбционная активность зависит от природы угля, а также от их характеристик. В работе показано изменение сорбционной емкости в зависимости от типа марки угля, а также от условий проведения адсорбции. Рассмотрены закономерности влияния различных параметров на процесс сорбции ионов шестивалентного хрома углеродными сорбентами*

**Ключевые слова:** Адсорбция тяжелых металлов; очистка сточных вод, промышленная безопасность; углеродные сорбенты, ионы шестивалентного хрома.

## SORPTION ACTIVITY OF CARBON MATERIALS TO THE IONS OF CHROMIUM (VI)

Baranova M.V., Sharifullina L.R.

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

*The article considers the influence of the nature and properties of active carbons on their sorption activity in relation to ions of chromium (VI) in aqueous solutions. Among the used sorbents are carbon materials are the most promising. Their sorption activity depends on the nature of coal and their characteristics. The paper shows the change of the sorption capacity depending on the type of coal, and the conditions of the adsorption. The patterns of the influence of various parameters on the adsorption process of chromium ions (VI) by carbon adsorbents.*

**Keywords:** Adsorption of heavy metals; wastewater treatment, industrial safety; the carbonic sorbents of ions of chromium (VI).

Хром является элементом побочной подгруппы 6-ой группы 4-го периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева с атомным номером 24. В больших концентрациях хром может причинить вред здоровью человека, его относят к первому классу опасности вредных веществ. Особо токсичными веществами считают соединения хрома со степенью окисления  $6^+$ . В ряде случаев концентрация Cr (VI) в сточных водах превышает значение предельно допустимой концентрации, поэтому проблема очистки сточных вод и иной загрязненной среды от солей хрома шестивалентного и его дальнейшей утилизации остается актуальной.

Хром и его соединения, главным образом, применяются в таких отраслях промышленности как химическая, металлургическая, а также используют в качестве антипирена для повышения огнестойкости и биозащиты различных материалов [1]. Он обладает жаропрочностью, твердостью и коррозионной стойкостью, благодаря чему его часто используют в производстве сталей в качестве легирующего материала. Соли хрома (VI) особо токсичны, поэтому они хорошо подходят для борьбы

с насекомыми, термитами и грибом для обработки древесины. Соединения хрома имеют различную окраску, поэтому зачастую его использовали для приготовления красителей. При производстве искусственных драгоценных камней так же используют соединения хрома.

Обычно отравления хромом случаются на предприятиях, в которых используются соединения хрома, медной пыли и шлаках. Хром может попасть в организм тремя путями: через желудочно-кишечный тракт, кожу и ингаляционным путем; преимущественно всасывается в тонкой кишке. Независимо от пути попадания в организм соединения хрома, в первую очередь поражаются почки.

Соединения низших степеней окисления малоядовиты, но в организме они могут перейти в соединение Cr (VI). Шестивалентный хром усваивается в 3-5 раз лучше, чем трехвалентный, и является канцерогеном I класса опасности. На производствах, в которых используются соединения шестивалентного хрома, заболеваемость онкологическими заболеваниями в 30 раз выше, чем у рабочих других производств.

Особенностью действия ионов хрома на организм человека является тот факт, что токсичность ионов зависит от степени окисления хрома в соединении. Так, соединения хрома трехвалентного не представляют особой опасности для человека, в отличие от  $\text{Cr}^{6+}$ .

В таблице 1 приведены значения предельно допустимых концентраций в воде для соединений  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$ .

**Таблица 1**  
Предельно допустимые концентрации в воде для соединений  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$

Соединения хрома с разной окисления	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{6+}$
ПДК <sub>рыб-хоз</sub> , мг/л	0,07	0,02
ПДК <sub>культ-быт</sub> , мг/л	0,5	0,05

В связи с этим, одним из реализуемых способов снижения токсичности водных растворов, содержащих ионы хрома шестивалентного является перевод в менее окисленную форму трехвалентного хрома. Однако данный метод достаточно затратный, трудоемкий и требует дополнительные технологические операции. Поэтому актуальность адсорбционных методов очистки водных растворов, содержащих  $\text{Cr}^{6+}$ , не снижается.

Активные угли обычно используются для концентрирования ионов благодаря своей высокой пористости. Их получают путем термической обработки углесодержащего сырья сначала без доступа воздуха, а затем в присутствии окислительных агентов. Таким образом, уголь выгорает и остается активный уголь, размер пор которого не более 1 нм. Такой уголь способен концентрировать коллоидные частицы, металлоорганические соединения и нейтральные комплексы микроэлементов из жидкости и воздуха.

Главные достоинства применения активных углей для концентрирования ионов тяжелых металлов из растворов – это относительная малая стоимость и доступность. Однако, их использование не всегда рационально из-за дисперсионной способности, которая действует на достаточно небольшие расстояния, что выражает избирательность и малую селективность [2].

В мире существует большое количество марок углей, которые обладают различными сорбционными параметрами. При выборе марки угля важным является подбор по сорбционной активности по отношению к определенным ионам, по сорбционной емкости, а также важным фактором является доступность получения и стоимость сорбционных материалов [3].

Для исследования сорбционной активности углеродных материалов к ионам хрома (VI) мы взяли раствор бихромата калия с концентрацией 0,1М и две марки активного угля типа СКТ и F-400, у которых схожие размеры микропор, но угли имеют различное происхождение. Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева. В таблице 2 приведены

параметры сравнения свойств активных углей используемых в работе.

**Таблица 2**  
Сравнение свойства активных углей

Параметры сравнения	Активный уголь марки СКТ	Активный уголь марки F-400
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	550	430
Массовая доля воды, %	5,8	2,5
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0,4	0,39
Размер микропор, нм	1,1	1,12
Основа для приготовления	Торф	Угле-пековая композиция

Мы предполагаем, что выбор сорбента для улавливания токсичных загрязнителей определяется не только размером микропор, влияющих на сорбционные процессы, но и иными параметрами активных углей, которые определяют его поглощающую способность [4]. Поэтому задачей работы стало изучение изменения концентрации ионов хрома во времени при активном перемешивании раствора с насыпным углем исследуемых марок.

В работе использовался спектрофотометрический метод анализа, измерения проводили в диапазоне волн от 190 до 550 нм. Анализировали сорбционную способность поглощения активных углей по отношению к шестивалентному хрому с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ, который предназначен для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности жидкости.

Были получены спектры раствора бихромата калия при адсорбции на активных углях марок СКТ и F-400, на основе которых установлено, что изменения оптической плотности происходят при длине волны от 400 до 550нм. Левая часть графика не информативна. Далее изучали поведение растворов бихромата калия при адсорбции на углях марок СКТ и F-400 во времени и установили, что в течение первых 30 минут идет активное насыщение, а после скорость поглощения уменьшается. Качественное поведение разных марок угля идентично.

По полученным результатам была рассчитана степень очистки для данного раствора при адсорбции на активных углях и установлено влияние времени сорбции на степень очистки (рис. 1, 2).

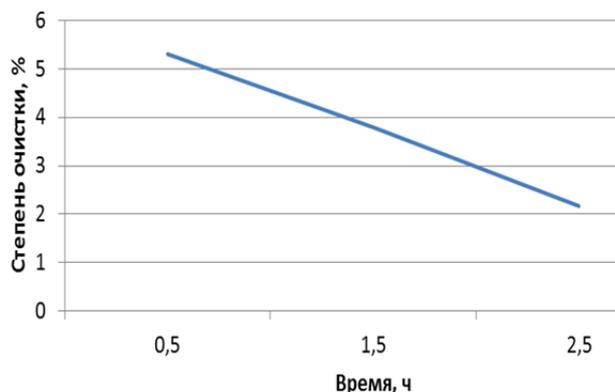


Рис.1. Зависимость степени очистки от времени сорбции 0,1М раствора Cr6+ на угле марки F-400

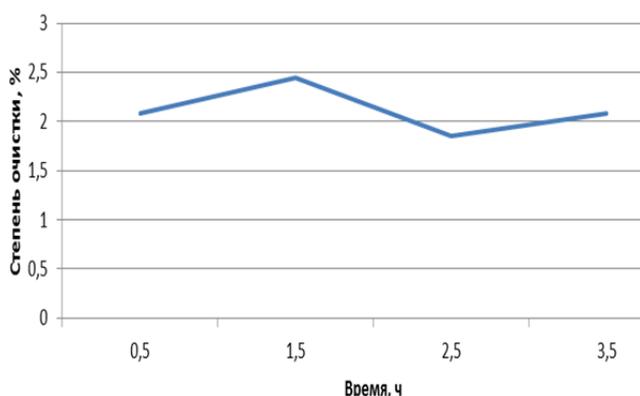


Рис.2. Зависимость степени очистки от времени сорбции раствора Cr6+ на угле марки SKT

Как мы видим из полученных зависимостей, процесс сорбции различен на разных марках углей при одинаковых условиях проведения эксперимента. При адсорбции на угле марки F-400 степень очистки 0,1 М раствора степень очистки со временем уменьшается, что говорит о протекающих процессах десорбции в растворе. Для 0,1М раствора время поглощения ограничивается 1,5 часами и в это время

скорость поглощения максимальна, а дальше начинается процесс десорбции, поэтому степень очистки раствора уменьшается во времени.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что кинетика и механизм протекающих сорбционных процессов зависит от природы происхождения угля, не смотря на идентичные размеры пор разных марок.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования имени Д. И. Менделеева за помощь в проведении исследований.

## Литература

1. Булкин С.И., Бобков Г.С., Шарифуллина Л.Р. Изоморфизм в комплексных кристаллах алюмокалиевых и хромокалиевых квасцов //Международный студенческий научный вестник. 2016. № 3-3. С. 472.
2. Веденяпина М.Д., Шарифуллина Л.Р., Кулайшин С.А., Веденяпин А.А., Лапидус А.Л. Адсорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на активированном угле // Химия твердого топлива. 2017. №2. С.51-57.
3. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных абсорбентов. М.: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2012г. 308 с.
4. Шарифуллина Л.Р., Михайлова С.М. Выбор сорбента для улавливания токсичных продуктов пиролиза // Образовательная среда сегодня и завтра: материалы XI Международной научно-практической конференции. НОУ ВО Московский технологический институт. 2016. С. 399-400.

УДК 662.426

Бедоева А.М., Ильичева Н.Н., Пчелинцев К.А.

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ КАУЧУКОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ****Бедоева Агунда Мамукаевна**, студентка 5 курса инженерного химико-технологического факультета;**Ильичева Наталья Николаевна**, вед. инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений инженерного химико-технологического факультета, e-mail: [gorelkin2004@mail.ru](mailto:gorelkin2004@mail.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, корп. 1

**Пчелинцев Константин Александрович**, ведущий инженер-технолог;

Федеральный центр двойных технологий «Союз»

140090, Дзержинск, Московская область, ул.Академика Жукова, 42, Россия

*С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние химического строения полиэфируретановых каучуков на температуру их стеклования. Показано, что основное влияние на температуру стеклования полиэфируретановых эластомеров оказывает химическое строение диизоцианата, используемого при синтезе, и концентрация уретановых групп в макромолекуле полиэфируретана.***Ключевые слова:** полиэфируретановый каучук, температура стеклования, диизоцианат.**INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE OF POLYURETHANE ELASTOMERS ON GLASS TRANSITION TEMPERATURE**

Bedoeva A.M., Ilicheva N.N., Pchelincev K.A.\*

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

\*FCDT "Souz", Moscow region, Dzerzhinck, st. Akademik Zhukov, 42, Russia

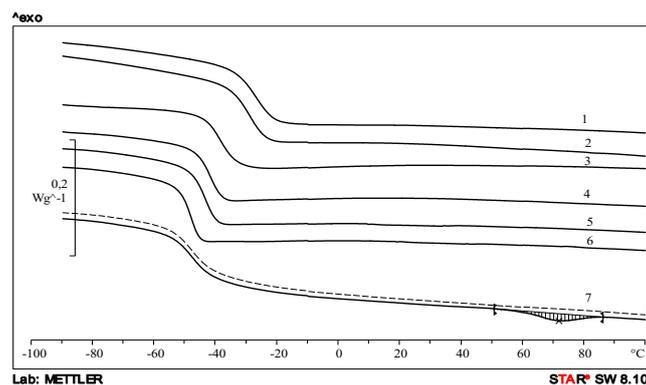
*Influence of chemical structure on glass transition temperature of polyurethane elastomers by differential scanning calorimetry is investigated. It is found that molecular structure of diisocyanate used in the synthesis and the concentration of urethane groups in the macromolecule polyurethane influenced on glass transition temperature polyurethane elastomers.***Key words:** polyurethane elastomer, glass transition temperature, diisocyanate..

Изучено влияние химического строения полиэфируретановых эластомеров (ПУ) на температуру их стеклования. В качестве объектов исследования были использованы полиэфируретановые каучуки, синтезированные из сложных олигоэфирдиолов на основе этиленгликоля и адипиновой кислоты (ПБ-БА-2000 и ПБ-БА-3500 с молекулярной массой 2000 и 3500 г/моль, соответственно), простого олигоэфирдиола на основе изопропилдиола (Лапрол-400 с молекулярной массой 400 г/моль) и из смеси простого и сложного полиэфиров в эквимолекулярном соотношении. При синтезе ПУ были использованы толуилендиизоцианат (ТДИ), представляющий собой смесь изомеров 2,4-диизоцианат-1-метилбензола и 2,6-диизоцианат-1-бензола в соотношении 80/20), 2,2,4-триметилгександиизоцианат-1,6 (ТМДИ) и дициклогексилметан-4,4'-диизоцианат (H12MDI). Для удлинения цепи применяли бутен-2-диол-1,4.

Изучение релаксационных переходов проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-822 "Mettler-Toledo" при скорости нагревания 10 град/мин и скорости продувки азотом 50 мл/мин. Образец массой ~ 20 мг помещали в закрытую алюминиевую кювету объемом 40 мкл. Калориметр калибровали по индию и цинку. Температуру стеклования ( $T_c$ ) определяли по средней точке (midpoint), рассчитанной с помощью программного обеспечения STAR<sup>c</sup>.

На рисунке 1 приведены термограммы полиэфируретанов, синтезированных из сложных полиэфиров с различной молекулярной массой, и

термограмма ПУ, полученного из простого полиэфира. На всех термограммах виден один переход, связанный со стеклованием. На термограмме эластомера, синтезированного из Лапрола-400, в области температур 60 – 80°C присутствует небольшой эндотермический пик, вероятно, обусловленный плавлением кристаллической фазы полиэфируретана.



**Рис. 1.** Термограммы полиэфируретановых эластомеров, синтезированных из: 1, 2 – ПББА-2000 и ТДИ; 3 – ПББА-2000 и ТМДИ; 4, 5 – ПББА-3500 и ТДИ; 6 – ПББА-3500 и ТМДИ; 7 – Лапрол-400 + H12MDI.

Пунктиром обозначена термограмма повторного сканирования образца 7.

На рисунке 2 приведены термограммы полиэфируретановых эластомеров, синтезированных с использованием смесей сложного полиэфира ПББА различной молекулярной массы с простым полиэфиром Лапрол-400. На всех термограммах регистрируется релаксационный переход, связанный со стеклованием полимера.

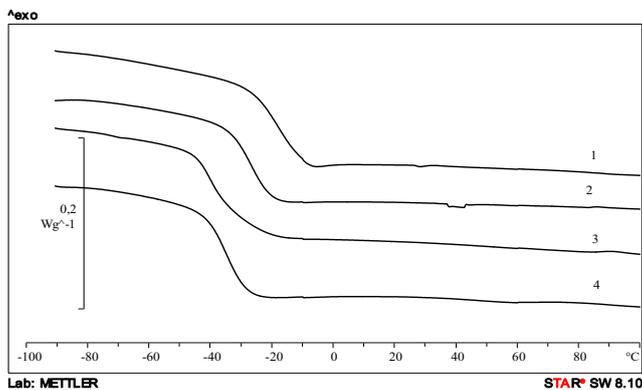


Рис. 1. Термограммы полиэфируретановых эластомеров, синтезированных из смеси полиэфиров: 1, 2 – ПББА-2000/лапрол-400 и ТДИ; 3 – ПББА-2000/лапрол-400 и ТМДИ; 4 – ПББА-3500/лапрол-400 и ТДИ.

Таблица 1. Температура стеклования полиэфируретановых эластомеров

№ образца	Компоненты, используемые при синтезе		Характеристики полиэфируретанового каучука		Характеристики стеклования	
	Полиэфир	Изоцианат	Содержание уретановых групп, % масс.	Непредельность, % масс.	$T_c$ , °C	$\Delta C_p$ , Дж/г·К
1	ПББА-2000	ТДИ	11,0	1,52	-27	0,63
2			10,5	1,42	-29	0,61
3		ТМДИ	10,3	1,37	-38	0,57
4	ПББА-3500	ТДИ	8,6	0,84	-44	0,63
5			5,1	0,50	-42	0,58
6		ТМДИ	5,1	0,50	-49	0,63
7	Лапрол-400	Н12MDI	10,6	1,41	-47	0,55
8	ПББА-2000 /Лапрол-400	ТДИ	11,0	0,82	-28	0,61
9			13,5	1,51	-18	0,55
10		ТМДИ	13,0	1,45	-37	0,63
11	ПББА-3500 /Лапрол-400	ТДИ	8,6	0,84	-35	0,67

Использование при синтезе ПУ сложного эфира ПББА-3500 с большей молекулярной массой и ТМДИ вместо ТДИ позволяет снизить температуру стеклования до  $-49^\circ\text{C}$ . Этот эффект очевидно обусловлен повышением гибкости макромолекул в результате увеличения расстояния между уретановыми группами, участвующими в образовании макромолекулярной физической сетки, стабилизированной водородными связями. Дополнительным фактором, влияющим на гибкость макромолекул, является замена циклических ароматических фрагментов уретановой группы на линейные алифатические группировки. Наблюдаемый эффект влияния химического строения диизоцианата на гибкость цепи аналогичен описанному в работе [1], в которой показано, что температура стеклования ПУ на основе гексаметилендиизоцианата на 65 и 47 градусов ниже, чем  $T_c$  полиуретанов на основе ТДИ и изофорондиизоцианата.

Аналогичным образом объясняется влияние химического строения на температуру стеклования ПУ, синтезированных из ПББА-2000, Лапрола и толуиленидиизоцианата. Такой полиэфируретан,

значения величин температуры стеклования и изменения теплоемкости ( $\Delta C_p$ ) полиэфируретановых каучуков приведены в таблице 1. В зависимости от химического строения полиэфируретанового каучука температура его стеклования изменяется от  $-18$  до  $-49^\circ\text{C}$ , при этом величина изменения теплоемкости при стекловании  $\Delta C_p$  уменьшается от 0,55 до 0,67 Дж/г·К. Температура стеклования полиэфируретана, синтезированного из ПББА-2000 и ТДИ, равна  $\sim -28^\circ\text{C}$ . Замена ароматического ТДИ на алифатический ТМДИ при синтезе полиэфируретанов приводит к снижению  $T_c$  на 10 градусов.

содержащий 13,5 % уретановых групп, имеет  $T_c = -18^\circ\text{C}$ . При содержании уретановых групп 11% температура его стеклования понижается на 10 градусов. Эта закономерность согласуется с результатами работы [2]. При одинаковом содержании уретановых групп температура стеклования полиэфируретана, синтезированного из смеси ПББА-3500 и Лапрола-400, на 9 градусов выше, чем  $T_c$  полиэфируретана, синтезированного из ПББА-3500,

Таким образом, для синтеза полиэфируретанов с низкой температурой стеклования целесообразно использовать сложный полиэфир ПББА-3500 и диизоцианат ТМДИ.

#### Литература

1. Yuping Wei, Fa Cheng, Houping Li, Jiugao Yu. Thermal properties and micro morphology of polyurethane resins based on liquefied benzylated wood. // Journal of Scientific and Industrial Research. – 2005. – V. 64. – P. 435-439.
2. B. Nabeth, I. Corniglion, J.P. Pascault. Influence of the composition on the glass transition temperature of polyurethane and polyurethane acrylate networks. // Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics. – 1996. – V. 34. № 3. – P. 401-417.

УДК 531.663

Чариков А.В., Попов П.В., Дубовик А.В.

**ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К УДАРУ СМЕСЕЙ НТО С ОКТОГЕНОМ****Чариков Александр Валерьевич**, студент 4 курса инженерного химико-технологического факультета;**Попов Павел Викторович**, студент 4 курса инженерного химико-технологического факультета;**Дубовик Александр Владимирович** д.ф.м.н., профессор, кафедры техносферной безопасности; [a-dubovik@mail.ru](mailto:a-dubovik@mail.ru)

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, корп. 1

*Рассматриваются закономерности механического инициирования взрывчатых смесей октогена с нитротриазолоном (НТО). Не подтвержден разрывный характер зависимостей критического давления инициирования  $P_{кр}$  от состава ( $\alpha$ ), который ранее был обнаружен в работах ИХФ на примере смесей гексогена и октогена с тротилом (ТНТ). Предложено объяснение причины установленной плавной немонотонной зависимости  $P_{кр}(\alpha)$ , являющейся следствием специфических взаимодействий в рассматриваемых смесях при ударе.*

**Ключевые слова:** чувствительность к удару, нитротриазолон, комплексные соединения.

**THE SENSITIVITY TO IMPACT OF MIXTURES NTO WITH HMX**

Charikov A.V., Popov P.V., Dubovik A.V.

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

*The regularities of mechanical initiation of explosive mixtures octogen with nitrotriazolone (NTO) are considered. The discontinuous nature of the dependences of the critical initiation pressure  $P_{cr}$  on composition ( $\alpha$ ), which was previously found in the works of the ICP using the mixtures of HMX and RDX with TNT, was not confirmed. An explanation of the cause of the established main nonmonotonic dependences of  $P_{cr}(\alpha)$  is proposed, which is a consequence of specific chemical interactions in the mixtures under study upon impact.*

**Key words:** sensitivity to impact, nitrotriazolone, complex compositions

**1. Постановка экспериментов**

Изучение смесевых взрывчатых составов интересно тем, что в результате термической или механической обработки в них возможно протекание специфических физико-химических взаимодействий между компонентами, которые способны влиять на параметры их инициирования при ударе, трении и прочих внешних воздействиях. Ниже рассматривается влияние комплексобразования на показатели чувствительности к удару смесей октогена с нитротриазолоном (НТО).

В работе [1,2] на примере термораспада смеси тротила с НТО указано на возможность образования молекулярных комплексов и их влияния на закономерности распада смеси при температурах, сравнимых с теми, которые реализуются в «горячих точках» заряда ВВ при ударе умеренной силы (500-700 К). Отмечено, что вследствие комплексобразования скорость термического распада смеси возрастает в несколько раз по сравнению со скоростями распада базовых компонентов. Этот эффект является проявлением того факта, что энергия активации рассматриваемых комплексов гораздо ниже, чем у компонентов смеси [3]. Отмечено также, что наилучшее соответствие между расчетными и экспериментальными кривыми термораспада смесей получается в предположении образования димерных молекулярных соединений с соотношением базовых компонентов 1:1 (при этом

массовое соотношение между компонентами близко к  $\alpha_c \approx 0,5$ ).

Чувствительность смесей к удару определялась с помощью тензометрической методики регистрации давлений инициирования. Она сводится к нахождению критического давления удара  $P_{кр}$  такого, при котором исследуемые заряды различной толщины (или массы при заданном диаметре ударника) разрушаются со взрывом. Показано, что эти события наблюдаются только в том случае, если толщины зарядов не выше некоторой критической величины  $h_{кр}$ . В противном случае, т.е. при  $h > h_{кр}$  отказы, как правило, наступают при первом разрушении заряда. Если взрыв возникает лишь при повторном разрушении заряда, то такой результат также считается отказом. Критические параметры  $P_{кр}$  и  $h_{кр}$  часто рассматриваются как показатели взрывоопасности ВВ в обращении [4]. Считается при этом, что чем выше  $P_{кр}$ , тем в среднем ниже чувствительность к удару и опасность в обращении с данным веществом.

**2. Обсуждение результатов**

Представленные на рисунке 1 и таблице 1 зависимости критических давлений инициирования  $P_{кр}$  от состава смесей  $\alpha$ -НТО с октогеном-1 и октогеном-2 по виду существенно отличаются от известных экспериментальных зависимостей  $P_{кр}(\alpha)$  для смесей гексогена и октогена с ТНТ [5].

Таблица 1. Критические параметры инициирования смесей НТО с гексогеном (1) и октогеном (2)

$\alpha, \%$	$P_{кр1}, \text{ГПа}$	$h_{кр1}, \text{мм}$	$\sigma_1, \text{ГПа}$	$P_{кр2}, \text{ГПа}$	$h_{кр2}, \text{мм}$	$\sigma_2, \text{ГПа}$
0	0,78	0,43	0,129	0,71	0,43	0,129
10	0,63	0,455	0,112	0,58	0,455	0,112
20	0,59	0,465	0,116	0,56	0,465	0,116
30	0,56	0,47	0,107	0,55	0,47	0,107
40	0,54	0,37	0,074	0,48	0,37	0,074
50	0,52	0,405	0,09	0,51	0,405	0,09
60	0,63	0,38	0,067	0,54	0,38	0,067
70	0,66	0,295	0,085	0,64	0,295	0,085
80	0,67	0,42	0,083	0,69	0,42	0,083
90	0,68	0,27	0,089	0,67	0,27	0,089
100	0,71	0,295	0,094	0,71	0,295	0,094

В [5] они имели вид постоянных значений давлений инициирования до и после некоторого порогового значения  $\alpha_p$ , причем разрыв в величинах  $P_{кр}$  в точках  $\alpha_p$  был значительным из-за большого различия критических давлений инициирования указанных ВВ. В отличие от [5] полученные нами кривые имеют гладкий немонотонный вид с характерными минимумами вблизи стехиометрического для димерных комплексов соотношения 1:1. Такие минимумы обычно наблюдаются на зависимостях  $P_{кр}(\alpha)$  для смесей типа окислитель-горючее [6] и в этом случае они свидетельствуют о химическом взаимодействии указанных компонентов в очагах реакции при ударе. Эти взаимодействия протекают с большим тепловыделением, которое способствует снижению критических давлений инициирования смесевых составов.

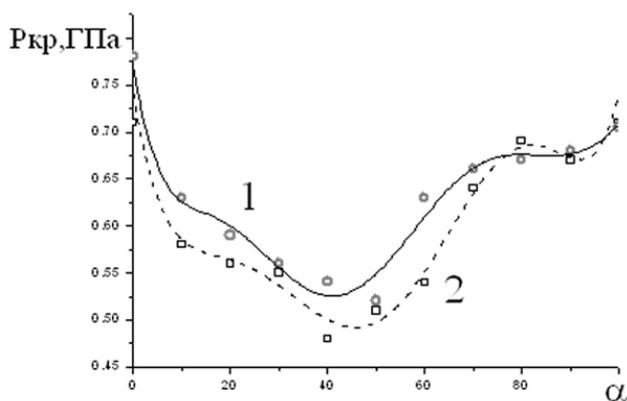


Рисунок 1. Зависимости  $P_{кр}$  смесей гексогена (1) и октогена (2) с НТО ( $\alpha$  - процентное содержание НТО в смесях). Точки – эксперимент, линии – полиномиальная интерполяция результатов

Наличие сравнительно глубоких минимумов на кривых  $P_{кр}(\alpha)$  в нашем случае представляется на первый взгляд необычным, поскольку мы имеем дело только с горючими компонентами смесей (их  $КБ < 0$ ). Однако при более детальном рассмотрении результатов с учетом возможного комплексообразования между компонентами можно сделать вывод о сильном влиянии тепловыделений при распаде комплексов на формирование «горячих» очагов взрыва в зарядах ВВ при их разрушениях во время удара. Причем

количественно указанный температурный вклад представляется сравнительно небольшим, поскольку он протекает при весьма низком тепловыделении 200 Дж/кг (в сравнении с теплотами взрыва базовых компонентов НТО, гексогена и октогена). Это значит, что в критических условиях удара разрушенная (хорошо перемешанная) и механически нагретая взрывчатая смесь оказывается настолько подготовленной к быстрой реакции, что даже слабое повышение температуры от распада комплекса в очаге разогрева способно привести к взрыву всей смеси. Следует при этом отметить, что протеканию взрывного процесса в большой степени способствует наличие сравнительно невысоких значений термоактивационных параметров распада молекулярных соединений, которые в данном случае гораздо ниже ( $\approx 25$  кДж/моль), чем у компонентов рассматриваемых смесей. При этом рассуждения [5] о том, что для смесей типа ВВ+ВВ характерен ступенчатый вид зависимостей  $P_{кр}(\alpha)$  потому, что компоненты смеси локализируются по объемам, характерным для каждого взрывчатого компонента, здесь неприменимы, поскольку компоненты смеси в смесевом заряде наоборот агрегируются в нем, создавая благоприятные условия для возбуждения взрыва, особенно при максимальной степени агрегации.

Как видно из рисунка, значения  $P_{кр}$  для смеси НТО с октогеном-1 в целом располагаются несколько выше значений  $P_{кр}$  смеси НТО-октоген-2. Возможно, это связано с тем, что октоген-2 активнее, чем октоген-1, образует комплексы с НТО (указания на высокие комплексообразующие свойства октогена имеются в [7]). Как слева так и справа от точки минимума кривых  $\alpha_c$  значения  $P_{кр}$  симметрично возрастают. Это объясняется снижением суммарного теплового эффекта распада димеризованных молекул компонентов на механическую чувствительность смесей. Однако, если влево от  $\alpha_c$  давления возрастают до значений  $P_{кр}$  базовых компонентов, то справа от  $\alpha_c$  после прохождения точек перегиба критические давления инициирования смесей принимают приблизительно постоянные значения  $P_{кр}$  НТО,

которое несколько ниже значений  $P_{кр}$  базовых компонентов. Полученное нами для НТО величина  $P_{кр} \approx 0,7$  ГПа на первый взгляд представляется нереальной, если иметь в виду небольшую теплоту взрыва этого ВВ (3,3 МДж/кг) и обычное для большого числа ВВ значение энергии активации термического распада (144 кДж/моль). Данным термоактивационным характеристикам должно соответствовать, согласно расчету [4], значительно большая величина  $P_{кр} = 1,15$  ГПа. Причина указанного несоответствия расчета и эксперимента сейчас устанавливается.

Наконец следует пояснить механизм комплексообразования в рассматриваемых смесях при ударе. В наших опытах использовались прессованные заряды (давление прессования 0,5 ГПа), которые в тот же день испытывались на удар. Причем от момента изготовления заряда до его подрыва проходило не более 3-х часов. Далее напомним, что от начала удара до разрушения заряда при давлениях более 0,5 ГПа (см. рисунок) проходит приблизительно 0,1 мс. Мы полагаем, что при обоих видах сжатия заряда происходит сближение молекул компонентов с последующим их частичным взаимодействием с образованием комплексных соединений. Наиболее благоприятной комбинацией молекул является, на наш взгляд, бинарная структура, требующая наименьших затрат энергии внешнего воздействия для своего образования. Таким образом, разрушается при ударе уже не исходная бинарная смесь, а смесь, частично обогащенная третьим компонентом, который обладает иными активационными характеристиками, отличными от характеристик базовых компонент. Они в целом и определяют закономерности термораспада и в конечном итоге чувствительность взрывчатой смеси к удару. В данном случае комплексообразование способствует сенсбилизации смесей НТО-октоген-1 и НТО-октоген-2. Не исключены и другие варианты образований молекулярных соединений с итоговым их влиянием на чувствительность взрывчатых смесей к удару.

### 3. Заключение

С помощью тензометрической методики определения давлений разрушения и взрыва зарядов ВВ из смесей гексогена и октогена с нитротриазолоном получены значения критических давлений инициирования, характеризующих уровень механической чувствительности и опасности в обращении с данными смесями. Объяснение полученных зависимостей  $P_{кр}$  от состава смесей дано на основе представлений о решающем влиянии комплексообразований между компонентами смесей на закономерности термического распада вещества в «горячих точках» зарядов ВВ при их разрушении ударом.

### Литература

1. Smirnov S.P., Egorshv V.Yu. Kinetic features of NTO-TNT mixtures thermal decompositions // Proc. 16<sup>th</sup> Seminar NTREM, 2013. Univ. Pardubice. Czech Republic. P. 585-591.
2. Дубовик А.В. Математическая модель термолитиза смеси НТО-ТНТ 1:1 // Горение и взрыв, 2016. Т.9, №4. С.146-153.
3. Эндриус Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии / Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. 208 с. (Andrews L.J., Keefer R.M. Molecular complexes in organic chemistry. – San Francisco: Holden-Day, 1964. 208 p.).
4. Дубовик А.В. Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару / М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2011. - 276 с.
5. Карпухин И.А., Боболев В.К. Закономерности возбуждения ударом взрыва твердых смесевых ВВ // Взрывное дело, № 68/25. М.: Недра, 1970. С.189-197.
6. Карпухин И.А., Боболев В.К., Теселкин В.А. Роль химического взаимодействия компонентов при возбуждении взрыва в смесях перхлората аммония и горючего / Горение и взрыв: материалы 3-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М.: Наука, 1972. С.515-518.
7. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ: Учебник для вузов. - 3-е изд., перераб. Л.: Химия, 1981 – 312 с.

УДК 622.231.2

Соболева Л.И., Михеев Д.И., Анников В.Э., Акинин Н.И.

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ УТИЛИЗИРУЕМЫХ ПОРОХОВ НА ДЕТОНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕЗОПАСНЫХ В ОБРАЩЕНИИ ПОРОХОВЫХ ВОДНО-ГЕЛЕВЫХ СОСТАВОВ

**Соболева Любовь Ивановна**, студентка 1 курса магистратуры инженерного химико-технологического факультета;

**Михеев Денис Игоревич**, ст. преподаватель кафедры техносферной безопасности инженерного химико-технологического факультета [mikheevmd@mail.ru](mailto:mikheevmd@mail.ru)

**Анников Владимир Эдуардович**, к.т.н., в.н.с. кафедры техносферной безопасности инженерного химико-технологического факультета

**Акинин Николай Иванович**, д.т.н., профессор, зав. кафедрой техносферной безопасности инженерного химико-технологического факультета

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев д. 20 корп. 1 стр. 2

*В Российской Федерации практически полностью запрещено уничтожение энергонасыщенных компонентов боеприпасов с истекшими гарантийными сроками хранения. Одним из путей утилизации является их вторичное применение в составе промышленных взрывчатых веществ. В отличие от бризантных взрывчатых веществ, применение метательных взрывчатых веществ — порохов — требует дополнительных способов подготовки для утилизации в виде промышленных взрывчатых составов. Перспективным направлением является использование порохов в смесях с энергонасыщенными водными гелями. В настоящей работе представлено исследование влияния размеров зерен утилизируемых пироксилиновых порохов на скорость детонации, массовую скорость и давление детонации водно-гелевых взрывчатых составов.*

**Ключевые слова:** детонация, утилизация, пироксилиновые пороха, промышленные взрывчатые вещества, водные гели, сларри, скорость детонации.

## INFLUENCE OF THE SIZES OF UTILIZED GUNPOWDERS ON THE DETONATIONAL CHARACTERISTICS OF SAFE IN HANDLING WATER-GEL COMPOSITIONS

Soboleva L.I., Mikheev D.I., Annikov V.E., Akinin N.I.

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

*In Russian Federation, the destruction of energy-intensive components of expired munitions is almost completely prohibited. One of the ways of its utilization is their secondary use as component of industrial explosives. Unlike blasting explosives, the use of propellants like gunpowders requires additional preparation methods for disposal in the form of industrial explosives. A promising direction of that kind of utilization is the use of gunpowders in mixtures with slurry explosives. In this paper, the research of the influence of the grain sizes of single base propellants on to detonation velocity, the mass velocity and detonation pressure of water-gel explosive compositions is presented.*

**Keywords:** detonation, utilization, single base propellants, industrial explosives, water gels, slurry explosives, detonation velocity.

Боеприпасы после их изготовления на предприятиях и проведения различных испытаний складываются на базах и арсеналах Министерства обороны РФ. При этом назначается гарантийный срок хранения (ГСХ), в течение которого обеспечивается сохранность их технических характеристик и взрывчатых свойств. После окончания ГСХ боеприпасы подлежат списанию, и их переводят в другие хранилища, при этом увеличиваются затраты на хранение, так как данные боеприпасы требуют более тщательного контроля. Предварительные оценки показывают, что затраты на хранение списанных боеприпасов могут увеличиваться на 10-20 %, по сравнению с затратами на хранение боеприпасов, ГСХ которых не истек [1].

Основным направлением снижения запасов устаревших боеприпасов является их утилизация и, главным образом, расснаряжение боевых частей, снаряженных большими массами взрывчатых веществ

(ВВ), порохов и твердых ракетных топлив. Одну из крупнейших групп изделий, уничтожаемых по истечению ГСХ, составляют пороха. Исходя из необходимости реализации государственной политики в области утилизации вооружения и военной техники (ВВТ), на данный момент действует Федеральная целевая программа «Промышленная утилизация вооружения и военной техники на 2011 — 2015 годы и период до 2020 года». Основной целью данной программы является утилизация в полном объеме высвобожденных ранее и высвобождаемых в программный период ВВТ и боеприпасов [2].

Работы по исследованию детонационной способности пироксилиновых порохов (ПП) ведутся с конца 30-х годов XX века: Тадуеш Урбанский установил детонационную способность бездымных порохов, Н.М. Сытый в годы ВОВ, разрабатывая способы применения отходов производства ПП, обнаружил повышение детонационной способности

ПП в увлажненном и водонаполненном состояниях [3, 4]. А.Я. Апин изучал влияние свойств наполнителя на детонацию ПП, отмечая влияние размеров пороха и пористость зерен на способность к детонации [5]. В работе [6] отмечается зависимость параметров детонации семиканальных порохов от размеров зерен ПП, что объясняется распространением детонации по отдельным пороховым элементам.

Вышеописанные исследования легли в основу применения утилизируемых ПП в качестве компонентов промышленных взрывчатых веществ (ПВВ) [7]. Одними из наиболее перспективных ПВВ на основе ПП являются составы типа Гельпор – смеси зеренных порохов с гелями водных растворов нитратов. В статье [8] проанализирована детонационная способность подобных составов подобных пороховых водно-гелевых составов (ПВГС), а также эффективность их применения для горной добычи и специальных работ, демонстрирующая широкий потенциал. Предварительные результаты исследований подтверждают распространение детонации по пороховым элементам.

В работе представлены результаты исследования влияния размера частиц пороховых элементов (ПЭ) на детонационные характеристики безопасных в обращении ПВГС.

В работе использовался семиканальный пироксилиновый порох марок 4/7, 6/7 гр, 9/7 и 14/7, средние размеры зерен которых представлены в таблице 1.

**Таблица 1. Размеры пороховых элементов в зависимости от марки ПП**

Марка пороха	Характеристики ПЭ	
	d, мм	l, мм
4/7	2,00	3,05
6/7	4,17	4,16
9/7	5,70	13,00
14/7	8,00	17,00

Составы на основе указанных марок ПП исследовались на способность к детонации в зарядах при соотношении компонентов с сохранением прямого контакта между зернами пороха [5] с помощью электромагнитного метода [9]. Для ПП марок 4/7, 6/7 гр и 9/7 использовались заряды диаметром 20 мм с оболочкой из полипропилена

толщиной 1,2 мм, для ПП марки 14/7 использовались оболочки диаметром 30 мм. Результаты экспериментов и их сравнение с расчетом в программе Shock and Detonation [10] представлены в таблице 2.

Результаты расчетов демонстрируют падение скорости и давления в точке Чепмена-Жуге с уменьшением количества ПП в составе. Экспериментальные данные свидетельствуют о росте скорости детонации и давления с увеличением размеров ПЭ, не смотря на снижение удельного количества ПП в составе. Небольшое снижение скорости детонации для состава с ПП марки 14/7, по-видимому, связано с возрастанием предельного диаметра детонации. Подобный рост характеристик, вероятно, связан с режимом детонационного процесса, в ходе которого распространение детонации происходит по ПЭ с некоторым ускорением относительно всей системы. В пользу этого предположения говорят результаты экспериментов с ПП марки 4/7, размеры ПЭ которого достаточно малы для эффективного распространения детонации, что приводит к общему падению детонационных характеристик состава.

Типовые профили детонационных волн для каждой марки ПП представлены на рисунке 1. Как видно из рисунка, у всех составов наблюдается усеченный максимум, характерный для водонаполненных взрывчатых систем. В составе с ПП марки 4/7 (а) пик давления практически отсутствует, что наряду с относительно низким значением скорости детонации свидетельствует о низкой детонационной способности его ПЭ. Для составов с ПП марок 6/7 гр (б) и 9/7 (в) наблюдаются стандартные детонационные профили, снижение значения давления для составов с 9/7 связаны с уменьшением массовой доли ПП в составе. В случае использования ПП марки 14/7 (г) наблюдается появление выраженного вторичного пика. В составах с порохами других марок подобные явления либо не ярко выражены, либо вовсе отсутствуют. С ростом размера ПЭ частота появления вторичного пика увеличивается, что в целом свидетельствует о неравномерном течении детонации с ростом гетерогенности состава, а в частности подтверждает предположение о распространении детонационного процесса в составе по ПЭ.

**Таблица 2. Детонационные характеристики ПВГС с различными марками ПП**

Марка ПП	Соотношение ПП/ВГ, % масс.	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Детонационные характеристики			
			$D_{расч}$ , км/с	$P_{СДрасч}$ , ГПа	$D_{эксп}$ , км/с	$P_{СДэксп}$ , ГПа
4/7	65/35	1,42	6,37	12,80	5,10	7,18
6/7	63/37	1,42	6,37	12,77	6,46	13,98
9/7	58/42	1,37	6,15	11,47	6,53	11,60
14/7	53/47	1,32	5,92	10,19	6,31	10,50

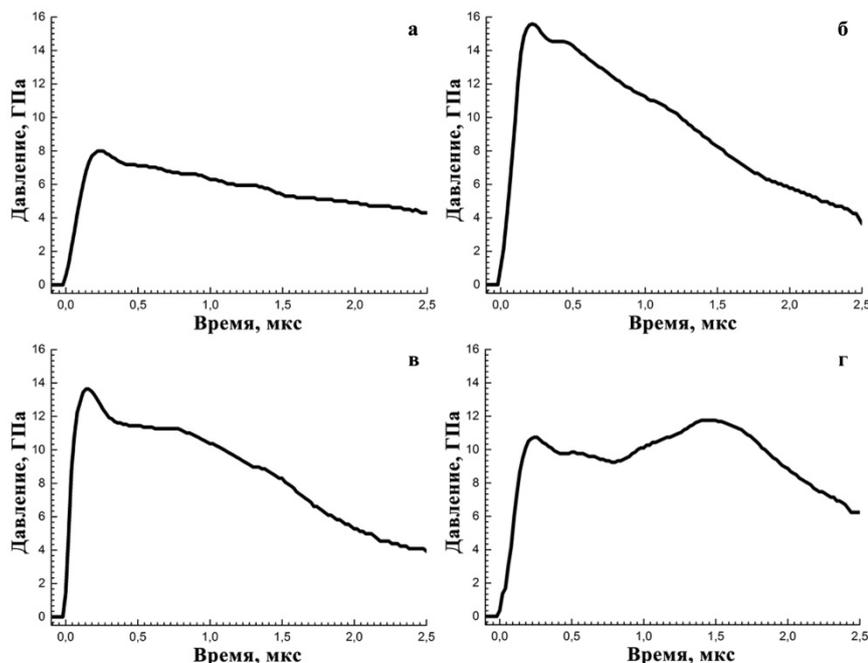


Рисунок 1. Типовые профили детонационных волн для различных марок пироксилиновых порохов. а) 4/7; б) 6/7 гр; в) 9/7; г) 14/7.

### Заключение

В ПВГС на основе утилизируемых порохов наблюдается рост скорости детонации при увеличении размеров ПЭ, несмотря на уменьшение массовой доли пороха в составе, приводящее к снижению давления в детонационной волне. Подобный режим предполагает распространение детонационного процесса по зернам пороха с некоторым ускорением относительно детонации всего состава, что ведет к растяжению детонационной волны и увеличению времени действия высокого давления.

Увеличение размеров ПЭ в составе приводит к появлению в детонационной волне второго пика давления, являющегося, судя по более высокому значению максимального давления, проявлением основной детонационной волны состава, в то время как первый пик – проявление опережающей детонационной волны, распространяющейся по ПЭ. Проявление подобного эффекта при увеличении размеров зерен используемого пороха, по-видимому, связано с ростом собственной детонационной способности ПЭ с увеличением его размеров.

### Литература

1. Васильев С.В. Актуальные проблемы безопасной утилизации ракет и боеприпасов. с 8-15. Сборник докладов. - М.: «Типография ФПК НИИ «Геодезия», 2012. – 455с.
2. Промышленная утилизация боеприпасов: Россия готова? // Военно-промышленный курьер, 2013, URL <http://vpk-news.ru/articles/15386> (дата обращения 25.05.2017)
3. Tadeusz Urbanski Chemistry and Technology of Explosives / translation Marian Jurecki. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1967, Vol. 3, pp. 540-541

4. Сытый Н.М. Отходы пироксилиновых порохов как бризантное взрывчатое вещество // Сб. статей Опыт использования Пироксилиновых порохов на инженерных работах, Киев: Издательство АН УССР, 1952, с. 7-16
5. Апин А.Я. О детонации порохов // Сб. статей Опыт использования Пироксилиновых порохов на инженерных работах. Киев: Издательство АН УССР, 1952, с. 83-96
6. Занегин И.В., Карачинский С.И. Детонационные и физико-химические характеристики артиллерийских порохов // Физика горения и взрыва. 2001, т.37, № 5, с. 81-84
7. Промышленные взрывчатые вещества на основе утилизированных боеприпасов: учебное пособие для ВУЗов/ Ю.Г. Щукин [и др.] Под общей ред. Ю.Г. Щукина. – М.: Издательство «Недра», 1998. – 319 с.
8. Анников В.Э., Акинин Н.И., Михеев Д.И., Соболева Л.И., Державец А.С., Бригадин И.В., Дорошенко С.И. Об особенностях детонации и взрывного воздействия на горные породы пороховых взрывчатых веществ на гелевой основе // Горный информационно-аналитический бюллетень, Москва, 2015, т. № 12, с. 318–324
9. Зайцев В.М., Похил П.Ф., Шведов К.К. Электромагнитный метод измерения скорости продуктов взрыва // Доклады АН СССР, 132(6):1339-1340, (1960)
10. Sumin A.I., Gamezo V.N., Kondrikov B.N., Raikova R.V. Shock and detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems computer package. Trans. Of the 11-th (Int.) Detonation Symp., Snowmass, Colorado, USA. August 31-September 4, 1998, Bookcomp, Ampersand, 2000.

УДК 614.841.411

Перова А.Н., Подшивалкина Е.С., Илларионова Л.В., Аносова Е.Б.,

## ОЦЕНКА ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ И ТОКСИЧНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Перова Александра Николаевна**, магистр 2 года кафедры промышленной экологии факультета биотехнологии; **Аносова Евгения Борисовна**, к.т.н., доцент кафедры техносферной безопасности инженерного химико-технологического факультета, e-mail: [evgenia.anosowa@yandex.ru](mailto:evgenia.anosowa@yandex.ru);

**Подшивалкина Елена Сергеевна**, студентка 4 курса инженерного химико-технологического факультета;

**Илларионова Лада Валерьевна**, студентка 4 курса инженерного химико-технологического факультета;

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Полимерные материалы получили широкое распространение в современной строительной отрасли благодаря разнообразию эксплуатационных характеристик. Однако они являются весьма чувствительными к воздействию тепла, поэтому вопросы их термостойкости, пожарной опасности и токсичности в настоящее время являются актуальными. В данной работе были исследованы образцы наиболее часто используемых синтетических строительных материалов: определены некоторые показатели пожарной опасности (горючесть, воспламеняемость), проведен термический анализ и ИК-Фурье анализ газообразных продуктов горения.*

**Ключевые слова:** полимерные строительные материалы, горючесть, воспламеняемость, пожарная опасность, токсичность.

## ASSESSMENT OF FIRE HAZARD AND TOXICITY OF MODERN BUILDING MATERIALS

Perova A.N., Anosova E.B., Podshivalkina E.S., Illarionova L.V.

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

*Polimeric materials have become widespread in the modern construction industry due to the variety of performance characteristics. However, they are very sensitive to heat, so the issues of their heat resistance, fire hazard and toxicity are currently relevant. In this work, samples of the most oft used synthetic building materials were studied: some indicators of fire hazard (combustibility, flammability) were determined, thermal analysis and IR-Fourier analysis of gaseous combustion products were carried out.*

**Keywords:** polymer building materials, combustibility, flammability, fire hazards, toxicity.

Процессы термической и термоокислительной деструкции большинства полимерных материалов изучены достаточно хорошо, однако для улучшения их эксплуатационных характеристик в их состав зачастую вводят наполнители, которые оказывают влияние на физико-химические и механические свойства получаемых строительных материалов, обусловленное изменением подвижности макромолекул в граничных слоях. Поэтому в условиях термического воздействия синтетические и композиционные полимерные материалы, применяемые в качестве отделочных, могут представлять собой дополнительную опасность. Задачей данной работы являлось оценить, насколько опасно применение синтетических строительных материалов в быту в условиях пожара.

На исследованные в настоящей работе материалы в точках оптовой торговли были представлены сертификаты пожарной и токсической опасности, в которых приведены основные характеристики пожарной и токсической опасности.

Согласно сертификатам, исследованные образцы соответствуют требованиям ФЗ-123 «Технический регламент о требованиях пожарной опасности» от 22 июля 2008 г [1].

Для оценки пожарной опасности были проведены испытания на горючесть в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 [2] и на воспламеняемость в соответствии с ГОСТ 30402-96 [3]. В табл. 1 представлены результаты испытаний в сравнении со сведениями, взятыми из сертификатов пожарной безопасности.

Как видно из табл. 1, результаты экспериментов, все исследованные образцы являются горючими, относящимися как к сильногорючим, так и к слабогорючим, что не совпадает с приведёнными в сертификатах данными, согласно которым все данные материалы относятся к слабогорючим.

Таким образом, оценить уровень пожарной и токсической опасности, основываясь исключительно на данных сертификатов, предоставляемых точками торговли, невозможно.

Таблица 1. Группы горючести и воспламеняемости образцов строительных материалов

№	Образец	Наличие сертификата	Группа горючести		Группа воспламеняемости	
			Эксперимент	Сертификат	Эксперимент	Сертификат
1	Плита потолочная твердая минераловолокнистая «Armstrong»	+	Г1	Г1	В1	В1
2	Гипсокартон КНАУФ-лист ГКЛВ	+	Г1	Г1	В2	В2
3	Гипсокартон КНАУФ-лист ГКЛ	+	Г1	Г1	В2	В2
4	Стеклообои	+	Г2	Г1	В2	В1
5	Обои бумажные «Иней»	-	Г3	-	В2	-
6	Обои АРТ потолочные на флизелиновой основе	+	Г3	Г1	В3	В2
7	Покрытие напольное линолеум ПВХ «Новобалт-Евролин»	+	Г3	-	В3	В3
8	Покрытие напольное ковровое тафтинговое «НЕВА ТАФТ»	+	Г4	-	В3	В3

Для более полной оценки поведения образцов в условиях термического воздействия образцов был произведен синхронный термический анализ на приборе ТГ/ДСК NETZSCH STA 449 F3 Jupiter при линейном нагреве со скоростью 20 К/мин в атмосфере воздуха с расходом 100 мл/мин [4]. Начальная температура – 25 °С. Держатели – керамические тигли с крышечками, образец сравнения – оксид алюминия. Синхронный термический анализ позволяет определить температуру начала уменьшения массы ( $t_{н.у.}$ ), температуру начала экзотермического разложения ( $t_{н.экз.}$ ) и величину тепловых эффектов  $\Delta H$ . Типичная термограмма представлена на рис. 1.

Температура начала уменьшения массы ( $t_{н.у.}$ ) образца минераловолокнистой потолочной плиты «Armstrong» составляет 227 °С, температура начала экзотермического разложения – 256 °С, экзотермический эффект деструкции – 175 Дж/г. Для каждого образца был получен такой график и определены соответствующие показатели. Результаты синхронного термического анализа сведены в табл. 2.

Помимо ТГ/ДСК были проведены опыты на ИК Фурье спектрометре фирмы Brucker Optics для линолеума и ковролина [5,6]. На рис. 2 приведен ИК-спектр линолеума ПВХ при температуре 144°С.

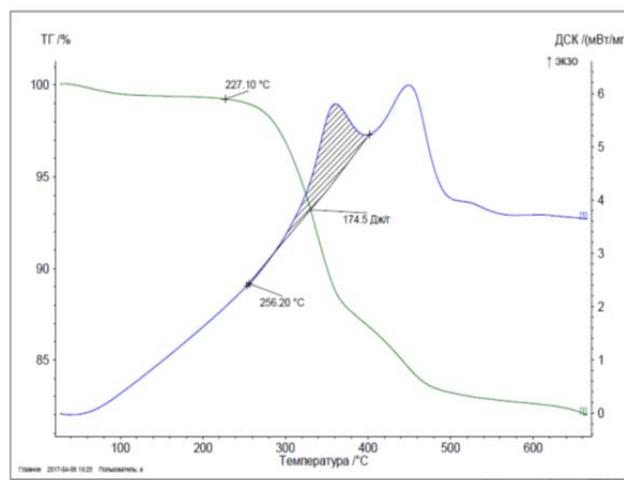


Рисунок 1. Термоаналитические кривые ТГ-ДСК образца минераловолокнистой потолочной плиты «Armstrong»

Таблица 2. Результаты синхронного термического анализа

№	Образец	$t_{н.у.}$ , °С	$t_{н.экз.}/t_{н.энд.}$ , °С	$\Delta H$ , Дж/г
1	Плита потолочная твердая минераловолокнистая «Armstrong»	227	256	-175
2	Гипсокартон КНАУФ-лист ГКЛВ	106	106; 240	415,9; -1027
3	Гипсокартон КНАУФ-лист ГКЛ	103	103	3548
4	Стеклообои	220	220	-55
5	Обои бумажные «Иней»	242	312	-770
6	Обои АРТ потолочные на флизелиновой основе	220	220; 292	-71; -364
7	Покрытие напольное линолеум ПВХ «Новобалт-Евролин»	134,7	220; 380	-236,3; 3280
8	Покрытие напольное ковровое тафтинговое «НЕВА ТАФТ»	278,4	184,8	234,3

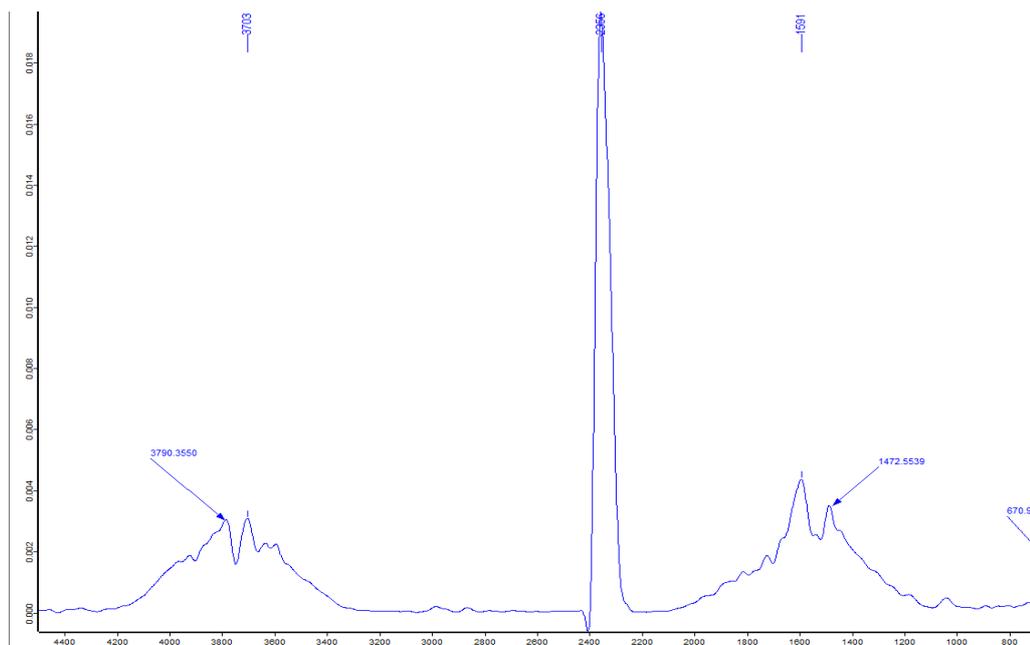


Рисунок 2. ИК-спектр линолеума ПВХ при температуре 144°C

Согласно полученной расшифровке ИК-спектра для данного образца при температуре близкой к температуре начала уменьшения массы [7], уже при невысокой температуре он выделяет токсические веществ, такие как соединения содержащие хлор, которые представляют значительную опасность для здоровья человека. [8,9] При расшифровке ИК-спектров ковролина та же были найдены соединения содержащие хлор.

По проделанной работе можно сделать вывод, что использование таких строительных материалов в быту, как обои бумажные «Иней», обои АРТ потолочные на флизелиновой основе, покрытие напольное линолеум ПВХ «Новобалт-Евролин» и покрытие напольное ковровое тафтинговое «НЕВА ТАФТ» повышает риск воздействия опасных факторов при пожаре. Также, все эти строительные материалы относятся к классу пожарной опасности КМ4 и КМ5 и эксплуатировать их в жилых помещениях запрещено согласно [1].

#### Литература

1. Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ (ред. от 03.07.2016) "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности"

2. ГОСТ 30244-94 «Метод испытания горючих материалов на горючесть»

3. ГОСТ 30402-96 «Метод определения воспламеняемости строительных материалов»

4. Синхронный термический анализ (СТА) [Электронный ресурс]. – <http://www.nauchpribor.com>.

5. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС) [Электронный ресурс] – <http://researchpark.spbu.ru>.

6. Колесник И. В. Инфракрасная спектроскопия: методическая разработка / И. В. Колесник, Н. А. Саполетова. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2011. – 88 с.

7. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. // - М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012.

8. А.Н. Баратов, Р.А. Андрианов, А.Я. Корольченко и др. Пожарная опасность строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1988 – С. 380.

9. Щеглов П. П., Шароварник А. Ф. Токсичные продукты термического разложения и горения полимерных материалов при пожаре. – М.: Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД России, 1992. – 80 с.

УДК 544.452, 544.43

Хоанг Ч.Х., Синдицкий В. П., Смирнова А. Д., Юдин Н.В., Далингер И.Л.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА И ГОРЕНИЯ ИЗОМЕРОВ ДИНИТРОПИРАЗОЛА

Синдицкий Валерий Петрович д.х.н., декан, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота инженерного химико-технологического факультета, [vps@rctu.ru](mailto:vps@rctu.ru)

Хоанг Чунг Хыу, аспирант инженерного химико-технологического факультета

Смирнова Анастасия Дмитриевна, студентка 5 курса инженерного химико-технологического факультета

Юдин Николай Владимирович к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота инженерного химико-технологического факультета

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Далингер Игорь Львович, д.х.н., заведующий лабораторией,

Институт органической химии им.Н.Д. Зелинского РАН,

Москва, 119991, Ленинский пр., 47

*Проведено сравнительное исследование термической стабильности и горения изомеров динитропиразола. Оказалось, что лимитирующей стадией разложения N-нитропиразолов в отличие от C-изомера является не отщепление нитрогруппы, а N→C миграция нитрогруппы, причем последующая реакция разложения неароматического 3H-пиразола не является скоростью определяющей. Изомеры пиразола имеют близкие зависимости скорости горения от давления, несмотря на значительные различия N-нитропиразолов от C-изомера по термической стабильности и летучести.*

**Ключевые слова:** горение, термическое разложение, динитропиразолы, кинетика.

## FEATURES OF THERMAL DECOMPOSITION AND COMBUSTION OF ISOMERS OF DINITROPYRAZOLE

Sinditskii V.P., Hoang Trung Huu, Smirnova A.D., Yudin N.V., Dalinger I.L.\*

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

\*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow, Russia.

*A comparative study of the thermal decomposition and combustion of dinitropyrazole isomers was carried out. It turned out that the limiting stage of the decomposition of N-nitropyrazoles in contrast to the C-isomer is not the elimination of the nitro group, but the N→C migration of the nitro group, the subsequent decomposition reaction of the non-aromatic 3H-pyrazole is not the determining rate. The pyrazole isomers have close dependences of the burning rate on pressure, despite the significant differences N-nitropyrazoles from the C-isomer in thermal stability and volatility.*

**Key words:** combustion, thermal decomposition, dinitropyrazoles, kinetics.

В настоящее время во всем мире проявляется большой интерес к динитропиразолам, находящим широкое применение в различных областях [1]. Как энергетические материалы динитропиразолы являются плавкими довольно мощными взрывчатыми веществами. Так, 3,4-динитропиразол (3,4-DNP) является негигроскопичным и малочувствительным взрывчатым веществом [2,3], с температурой плавления 84.8 °С, плотностью 1.81 г/см<sup>3</sup> и положительной энтальпией образования  $\Delta H_f^0 = 28.7$  ккал/моль [4].

Расчет скорости и давления детонации при указанных параметрах дает величины 8.24 км/с и 28.8 ГПа, соответственно [4], что позволяет рекомендовать это вещество как плавкое ВВ взамен тринитротолуола.

Характерной особенностью пиразолов, кардинально отличающей их от других NH-азолов, является способность образовывать стабильные N-нитропроизводные по эндоциклическому атому азота. Введение нитрогруппы по атому азота приводит к

увеличению энтальпии образования: экспериментальная энтальпия образования 1,4-динитропиразола (1,4-DNP) составляет 42.2 ккал/моль [4], оценочное значение  $\Delta H_f^0$  для 1,3-динитропиразола (1,3-DNP) также близко - 43 ккал/моль. Однако, согласно рентгеноструктурным данным плотность 1,4-DNP и 1,3-DNP (1.679 и 1.768 г/см<sup>3</sup>) несколько ниже, чем плотность 3,4-DNP, поэтому расчетная скорость детонации при этой плотности для этих веществ составляет 8.17 и 8.48 км/с, соответственно.

Термическая стабильность 3,4-DNP недавно была подробно исследована с помощью нескольких методов и было показано, что начальной стадией разложения C-динитропиразола является отщепление нитрогруппы [5,6]. Таких детальных исследований N-нитропиразолов не проводилось. В тоже время, для N-нитропиразолов характерна N→C миграции нитрогруппы. Как этот процесс скажется на термическом распаде N-нитропиразолов, будет ли он

успевать пройти до начала разрушения молекулы, было не ясно.

Изучение закономерностей горения позволяет лучше понять природу энергетического материала, найти его оптимальное применение и более обоснованно оценивать возможности безопасного обращения с ним. Ранее проведенные исследования показали, что горение 3,4-DNP определяется кинетикой реакций в конденсированной фазе (к-фазный механизм горения). Горение N-нитропиразолов ранее не исследовалось.

Целью данной работы было сравнительное исследование термической стабильности и закономерностей горения изомерных динитропиразолов.

Вещества получались по описанным методикам [7], были хроматографически чистыми. Согласно ДСК при нагревании 1,4-DNP и 1,3-DNP в герметичных колпачках кроме эндотермического пика плавления наблюдается один основной экзотермический пик в области 173-225 и 188-228°C, соответственно, в зависимости от скорости нагрева. При более высоких температурах нагрева на термограмме наблюдаются слабые эндо- и экзотермические области, указывающие на испарение и разложение продуктов распада N-нитропиразолов на первой стадии. Методом Киссинджера [8] по основному пику ДСК в предположении первого порядка реакции были рассчитаны константы скорости разложения 1,4-DNP и 1,3-DNP в неизотермических условиях, которые в координатах  $\ln k - 1/T$  описываются уравнениями:  $k \text{ (с}^{-1}\text{)} = 1.9 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-14490/T)$  и  $k \text{ (с}^{-1}\text{)} = 2.5 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-14864/T)$ , соответственно. Энергии активации разложения обоих изомеров (28.8 и 29.5 ккал/моль) близки к энергиям активации ранее исследованной реакции изомеризации [9]. Опыты по термораспаду 1,4-DNP и 1,3-DNP в изотермических условиях проводились в манометре Бурдона при отношении массы вещества к объему около  $10^{-3} \text{ г/см}^3$  и температурах выше температуры плавления (150-190°C). При погружении манометра в термостат в первую минуту прогрева давление в манометре достигает 16-37 ммHg для 1,3-DNP и 30-50 ммHg для 1,4-DNP в зависимости от начальной температуры. Такое поведение N-нитропиразолов может быть обусловлено их значительной летучестью, либо каталитическим влиянием поверхности реакционного сосуда на реакцию разложения. Кривые газовыделения для 1,3-DNP имеют насыщающийся характер, типичный для реакции первого порядка. В случае 1,4-DNP наблюдается небольшое ускорение распада, особенно заметное при низких температурах. Конечный объем газов очень небольшой и при 180°C не превышает  $85 \text{ см}^3/\text{г}$  (0.6 моль/моль) для 1,3-DNP и  $180\text{-}190 \text{ см}^3/\text{г}$  (1.27-1.34 моль/моль) для 1,4-DNP. Цвет газов в сосуде – светло-коричневый, указывающий на наличие двуокиси азота. В ИК-спектрах твердых продуктов распада 1,4-DNP и 1,3-DNP исчезают полосы колебаний группы N-NO<sub>2</sub> (1648, 1279 и 1640, 1244 см<sup>-1</sup>, соответственно), остаются полосы колебаний групп C-NO<sub>2</sub> (1552, 1518, 1384, 1308 и 1570, 1530, 1382, 1353 см<sup>-1</sup>), связей (C-H) (3166 и 3249) и появляются полосы колебаний связи N-H (3387 3350 и см<sup>-1</sup>, соответственно).

Высокоэффективная жидкостная хроматография, сопряженная с масс-спектрометрическим анализом, показывает, что при разложении 1,3-DNP основным продуктом является динитропиразол ( $m/z$  158, 77%), кроме того, фиксируется другой изомер динитропиразола (5%), нитропиразол ( $m/z$  113, 14%) и небольшое количество (4%) высокомолекулярных продуктов. В случае 1,4-DNP продукт его изомеризации динитропиразол 3,4-DNP образуется в очень незначительных количествах (2%). Основным продуктом является нитропиразол (19%), а наряду с ним образуется широкий спектр олигомерных продуктов на основе нитропиразола (79%). Содержание этих продуктов по мере увеличения числа нитропиразольных фрагментов падает: от 15% бис(нитропиразола) до следовых количеств (0.2%) соединения с 14 нитропиразольными циклами.

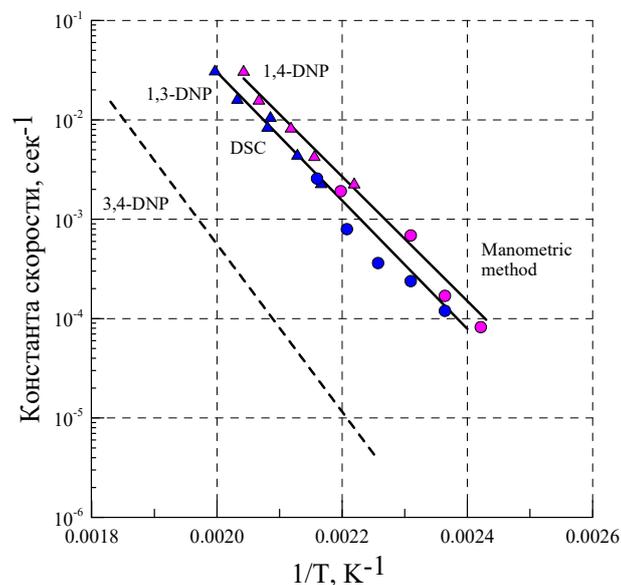


Рис. 1. Сравнение кинетики разложения изомерных динитропиразолов.

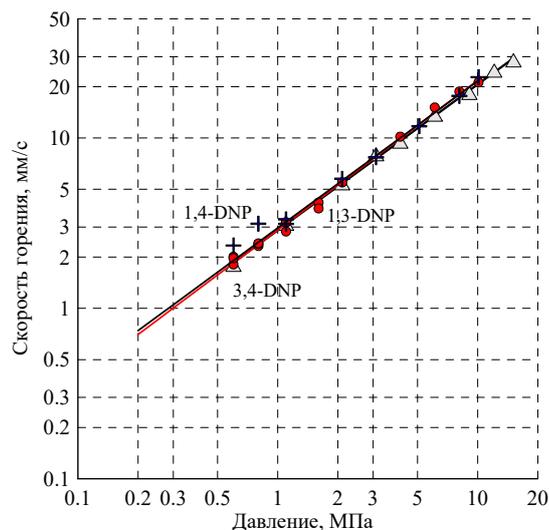
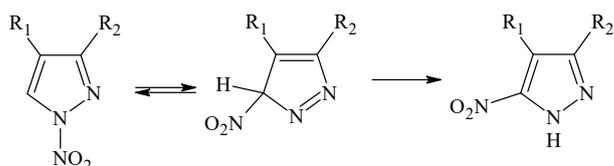


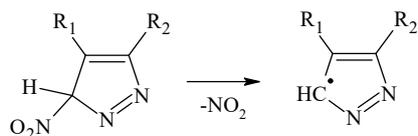
Рис. 2. Сравнение зависимостей скоростей горения изомерных динитропиразолов от давления.

Полученные с помощью манометрической методики константы скорости находятся относительно согласии с данными неизотермического распада (Ошибка! Источник

ссылки не найден.). Наблюдаемый разброс, очевидно, обусловлен протеканием реакции разложения не только в жидкой, но и в газовой фазах, и катализом распада поверхностью стеклянного сосуда. На **Ошибка! Источник ссылки не найден.** для сравнения приведена температурная зависимость для 3,4-DNP. Как видно, оба N-изомера значительно менее стойкие, чем их С-аналог. Как известно, при нагревании N-нитропиразолы претерпевают N→C миграцию нитрогруппы [9]. В растворителе в интервале 130-200°C процесс протекает по первому порядку практически количественно для 1,3-DNP и значительно хуже (выход 45%) для 1,4-DNP. Относительно низкая энергия активация процесса (30-36 ккал/моль) по сравнению с оценочной величиной энергии связи N-NO<sub>2</sub> (45-50 ккал/моль [9]), наряду с отсутствием радикальных превращений и кинетического H/D изотопного эффекта, малой чувствительности кинетических параметров к природе растворителя, позволили предположить, что ключевая стадия перегруппировки состоит в согласованном [1,5]-сигматропном сдвиге NO<sub>2</sub> группы. Промежуточно образующийся 3Н-пиразол быстро претерпевает ароматизацию с образованием 1Н-пиразола:

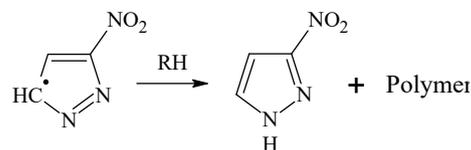


Движущей силой реакции является большая стабильность С-нитропиразолов по сравнению с N-нитропиразолами. Эта перегруппировка необратима и экзотермична: исходя из энтальпии образования динитропиразолов тепловой эффект изомеризации составляет 85 кал/г для 1,4-ДНП и 133 кал/г для 1,3-ДНП. Отсутствие первичного изотопного эффекта H/D в случае изомеризации дейтеропроизводного позволяет считать, что миграция водорода не участвует в этапе определения скорости [9]. Однако, реакция изомеризации не дает газообразных продуктов. Образующиеся в реакции изомеризации С-динитропиразолы разлагаются при температурах значительно более высоких, чем температуры разложения N-нитропиразолов. Можно предположить, что наблюдаемое газовыделение при нагревании N-нитропиразолов обусловлено побочной реакцией разложения промежуточно образующегося неароматического 3Н-пиразола:

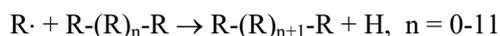
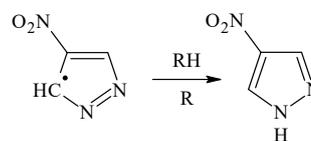


Эта реакция, как и [1,5]-сигматропный сдвиг атома водорода, не является скоростью определяющей. Однако скорость этой реакции зависит от положения нитрогруппы: в случае 1,3-DNP [1,5]-сигматропный сдвиг атома водорода протекает быстрее, приводя к преимущественному образованию 3,5-DNP. В случае

1,4-DNP преимущественно идет реакция разложения, что, вероятно, обусловлено стабилизирующим влиянием соседней нитрогруппы на образующийся при распаде радикал нитропиразола. Дальнейшие пути превращения образовавшихся изомерных радикалов нитропиразола оказываются различными. Радикал 3-нитропиразола превращается в нитропиразол и частично в неидентифицируемые олигомерные продукты:



Радикал 4-нитропиразола также превращается в нитропиразол, однако в большей степени образует олигомерные продукты:



Подобная реакция была обнаружена при распаде 3,4-DNP в работе [6]. В результате протекания такой реакции в газовой фазе будет находиться приблизительно 1.5 моля газов с моля выделившегося NO<sub>2</sub>.

Исследования горения динитропиразолов проводились в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 литра в интервале давлений 0.1 – 10 МПа в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества до плотности прессования 1.67 г/см<sup>3</sup> (0.92 от максимальной теоретической плотности), 1.5 (90% от МТП) и 1.58 (89% от МТП), соответственно для 3,4-DNP, 1,4-DNP и 1,3-DNP. Во всем исследованном интервале давлений скорости горения динитропиразолов оказались очень близкими (Рис.2) и слегка превосходящими скорости горения известного нитрамина октогена. Отличия наблюдались лишь при низких давлениях: 3,4-DNP начинает гореть с давления 0.6 МПа, в то время как N-нитропиразолы 1,4-DNP и 1,3-DNP устойчиво горят с 0.2 МПа. Горение динитропиразолов при всех давлениях сопровождалось ярким пламенем. В интервале давлений 0.6-10 МПа скорость горения 1,4-DNP и 1,3-DNP описывается законами  $u=2.97P^{0.86}$  и  $u=2.88P^{0.88}$ , мм/с. Близкие зависимости скорости горения от давления для изомеров пиразола крайне необычное явление, поскольку N-нитропиразолы значительно отличаются от 3,4-DNP термической стабильностью и обладают заметно более высокой летучестью.

В работе с помощью тонких вольфрамовых термопар было исследовано распределение температуры в волне горения 1,4-DNP при давлениях 0.1-1.1 МПа. У всех изомеров высокотемпературное пламя появляется сразу над поверхностью на расстоянии ~100 мкм. Градиент температуры над поверхностью горения высокий  $4\text{--}7\cdot 10^4$  К/см, что при данной скорости горения и среднем коэффициенте теплопроводности  $\lambda = 3\cdot 10^{-4}$  кал/см·с·К соответствует теплоприходу из газовой фазы в 45-65 кал/г. Зависимость температуры от поверхности от давления необходима для оценки глубины разложения вещества при разных давлениях, что, в свою очередь, позволяет определить ведущую зону горения. Данные термопарных исследований позволяют описать давление паров над жидким 1,4-DNP следующим уравнением:  $\ln P = -8080/T + 13.96$ . На основании полученных зависимостей скоростей горения от давления и температуры поверхности от давления можно рассчитать глубину разложения N-нитропиразолов в жидкой фазе на поверхности горения [10]. При давлении 0.7 МПа глубина разложения 1,4-DNP составляет 43%. Чтобы испарить неразложившееся количество вещества необходимо  $0.57\cdot 10^1$  кал/г = 57 кал/г. Эта величина хорошо согласуется с количеством тепла, приходящего из газовой фазы. Таким образом, несмотря на высокий градиент температуры над поверхностью горения N-нитропиразолов, тепловой поток из газовой фазы тратится на испарение неразложившееся вещества, а скорость горения определяется кинетикой разложения N-нитропиразолов в жидкой фазе при температуре поверхности. В таком случае, из полученных данных можно извлечь уникальную информацию по кинетике разложения при высоких температурах в волне горения [11], воспользовавшись известной моделью Зельдовича [12]. Сравнение полученных констант скорости,  $k = 2.4\cdot 10^{11}\cdot \exp(-14765/T)$ , с константами скорости разложения 1,4-DNP как при изотермических, так и в неизотермических условиях показывает, что кинетика, полученная из модели горения, хорошо согласуется с экспериментальными константами скорости разложения, определенными при более низких температурах. Таким образом, в очень широком температурном интервале 150-600°C распад 1,4-DNP в жидкой фазе протекает с низкой энергией активации 29.3 ккал/моль, соответствующей [1,5]-сигматропному сдвигу NO<sub>2</sub> группы.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-13-01153.*

## Литература

1. Зайцев А. А., Далингер И. Л., Шевелев С. А. Динитропиразолы // Успехи химии.—2009.—Т. 78.—№. 7.— С. 643-682.
2. Далингер И.Л., Черкасова Т.И., Попова Г.П., Шкинева Т.К., Вацадзе И.А., Шевелев С.А., Канишев М.И., Нитропиразолы 14. Синтез 1,3,4-тринитропиразола и его поведение в реакциях нуклеофильного замещения. Общий метод синтеза 5-замещенных 3,4-динитропиразолов, Изв. АН, сер.хим. 2009, Т.58, стр. 410-413.
3. Dalinger I.L., Vatsadze I.A., Shkineva T.K., Popova G.P., and Shevelev S.A. The specific reactivity of 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole, Mendeleev Commun., 2010, Vol.20, pp. 253–254.
4. Lebedev V. P., Matyushin Y. N., Inozemtcev Y. O., Dalinger I. L., Shevelev S. A., Fomenkov I. V. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles, 29<sup>th</sup> Inter. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, FRG, 1998, p.180-1–13.
5. Bragin A., Pivkina A., Muravyev N., Monogarov K., Gryzlova O., Shkineva T., Dalinger I. Thermal Decomposition of Nitropyrazoles, Physics Procedia, 2015, Vol.72, pp.358-361.
6. Sinditskii V. P., Smirnov S. P., Egorshv V. Y., Chernyi A. N., Shkineva T. K., Palysaeva N. V., Suponitsky K.Yu., Dalinger I. L. Thermal decomposition peculiarities and combustion behavior of nitropyrazoles. Thermochim. Acta, 2017, Vol.651, pp.83-99.
7. Janssen J. W. A. M., Koeners H. J., Kruse C. G., Habrakern C. L. Pyrazoles. XII. Preparation of 3 (5)-nitropyrazoles by thermal rearrangement of N-nitropyrazoles. J. Org. Chem., 1973, Vol. 38(10), pp.1777-1782.
8. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis, Anal. Chem., 1957, 29(11), pp.1702–1706.
9. Janssen J.W. A. M., Habraken C. L., Louw R. On the mechanism of the thermal N-nitropyrazole rearrangement. Evidence for a [1,5] sigmatropic nitro migration, J.Org. Chem., 1976, Vol. 41(10), pp. 1758-1762.
10. Синдицкий В.П., Егоршев В.Ю., Серушкин В.В., Филатов С.А. Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе, ФГВ, 2012, т.48, No.1, С.89-109.
11. Sinditskii V.P., Egorshv V.Y., Serushkin V.V., Levshenkov A.I., Berezin M.V., Filatov S.A., Smirnov S.P. Evaluation of decomposition kinetics of energetic materials in the combustion wave, Thermochim. Acta, 2009, 496(1), 1-12.
12. Зельдович Я.Б. Теория горения порохов и взрывчатых веществ. Ж. exper. теор. физики, 1942, Т.12 (11-12), С.498-524.

УДК 615.011, 614.838.12

Шушпанов А.Н., Платонова С.А., Васин А.Я., Гаджиев Г.Г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОХЛОРИДА 5-АМИНОЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ПОЛУПРОДУКТА СИНТЕЗА**

**Платонова Светлана Александровна**, магистр инженерного химико-технологического факультета;  
**Шушпанов Александр Николаевич**, аспирант кафедры техносферной безопасности, *e-mail: vremena@me.com*;  
**Васин Алексей Яковлевич**, д.т.н., профессор кафедры техносферной безопасности;  
**Гаджиев Гарун Гамзатович**, ведущий инженер кафедры техносферной безопасности;  
 Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, корп. 1

*При помощи расчетных и экспериментальных методов были определены пожаровзрывоопасные свойства нового лекарственного препарата противоопухолевого действия – гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты и его полупродукта синтеза – метилового эфира 5-нитролевулиновой кислоты.*

**Ключевые слова:** гидрохлорид 5-АЛК, метиловый эфир 5-НЛК, пожаровзрывоопасность лекарственных препаратов.

**A STUDY ON COMBUSTION AND EXPLOSION CHARACTERISTICS OF 5-AMINOLEVULINIC ACID HYDROCHLORIDE AND ITS INTERMEDIATES OF SYNTHESIS**

Platonova S., Shushpanov A., Vasin A., Gadzhiev G.

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

*We investigated the combustion and explosion characteristics of new antitumor drug – 5-aminolevulinic acid (5-ALA) hydrochloride and its intermediate of synthesis – 5-nitrolevulinic acid (5-NLA) methyl ether. The results were obtained by calculations and experimental methods.*

**Keywords:** 5-ALA hydrochloride, 5-NLA methyl ether, combustion characteristics, explosive characteristic.

Работа посвящена определению пожаровзрывоопасных свойств нового лекарственного препарата противоопухолевого действия – гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты (гидрохлорид 5-АЛК) и его полупродукта синтеза - метилового эфира 5-нитролевулиновой кислоты (метиловый эфир 5-НЛК) с использованием расчетных и экспериментальных методов.

Показатели пожаровзрывоопасности определялись на стандартных установках по методике ГОСТ 12.1.044-89 [1]. Термические характеристики образцов получены на приборе для синхронного анализа ТГ/ДСК NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

Исследование температурных характеристик гидрохлорида 5-АЛК методом ДСК (рис. 1а) показало, что при температуре (167-210)°С наблюдается скачок потери массы (соответствует 27% масс.) и сопровождается эндоэффектом – предположительно происходит первичный акт распада, отрыв группы HCl(г), который является высокотоксичным соединением.

Температура начала экзотермического эффекта 291°С, который видимо, обусловлен термоокислением органической части молекулы. Максимальное проявление экзоэффекта наблюдается при 565°С, которое практически совпадает с температурой самовоспламенения вещества (575°С).

Как видно из рис. 1б и данных таблицы 1 метиловый эфир 5-НЛК при нагревании сначала плавится и испаряется, при температуре (242-269)°С

наблюдается начало экзотермического эффекта, который видимо обусловлен отрывом группы NO<sub>2</sub> (слабая связь C-NO<sub>2</sub>). Процесс термоокисления продуктов распада вещества с максимальным проявлением экзоэффекта начинается при (450-510)°С. Эта область температур совпадает со значением температуры самовоспламенения вещества (495°С).

Полученные данные по показателям пожаровзрывоопасности исследованных веществ приведены в таблице 2, из которой видно, что метиловый эфир 5-НЛК является горючим веществом. Экспериментально значение НКПР для него не определялось, т.к. температура плавления вещества 42°С. Расчетная величина составляет 48 г/м<sup>3</sup>.

Расчетными методами [2] определены значения энтальпий образования и сгорания исследуемых соединений, которые приведены в таблице 3. Энтальпии сгорания соединений вычислялись по закону Гесса [2] и формуле Коновалова-Хандрика [3]. Энтальпия сгорания по закону Гесса рассчитывалась по формуле:

$$\Delta H_{cr}^0 = \sum_{i=0}^n \Delta H_{fi}^0 v_i - \Delta H_f^0,$$

где  $\Delta H_{fi}^0$  - стандартная энтальпия образования конечных продуктов сгорания;  $\Delta H_f^0$  - стандартная энтальпия образования исходного вещества;  $v_i$  - число молей продуктов реакции.

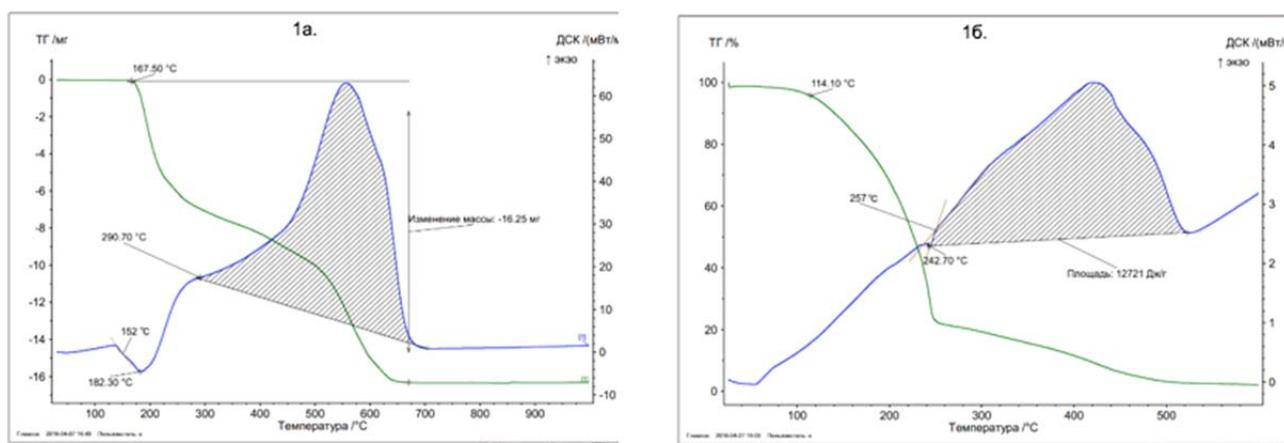


Рис. 1а. Термограмма гидрохлорида 5-АЛК при скорости нагрева 20°С/мин.  
Рис. 1б. Термограмма метилового эфира 5-НЛК при скорости нагрева 2°С/мин.

Таблица 1. Результаты расшифровки термограмм метилового эфира 5-НЛК

Скорость нагрева, °С в минуту	$t_{пл.}, °C$	$t_{н.экз.р.}, °C$	$t_{max экз. р.}, °C$	$t_{max.экз.}, °C$	$\Delta H_{экз.}, Дж/г$
2	44	242,7	257	450	12721
5	47	260,6	273	475	9452
10	50	263	282	510	8388
20	40	268,7	287	490	9692

Таблица 2. Пожаровзрывоопасные свойства исследованных веществ

Вещество	Свойства						
	$t_{н.экз.р.}, °C^{**}$	$t_{вос}, °C$	$t_{сам}, °C$	$P_{max}^*, кПа$	$(dP/dt)_{max}^*, МПа$	НКПР, г/м <sup>3</sup>	Горючесть
1 Гидрохлорид 5-АЛК	290,7	305	575	-	-	до 500 - нет	Горючее трудновоспламеняемое
2 Метилловый эфир 5-НЛК	242	185	495	671	50,3	48*	Горючее

\* – параметры пожаровзрывоопасности веществ, полученные расчетными методами [2];

\*\* – температура начала интенсивного экзотермического разложения определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева 20°С/мин – для образца 1 и 2°С/мин – для образца 2.

Таблица 3. Величины энтальпий образования и сгорания исследуемых веществ

Метод расчета	Вещество	
	Гидрохлорид 5-АЛК	Метилловый эфир 5-НЛК
	$\Delta H_{г.ф.}, ккал/моль$	
метод аддитивных связей	-112,53	-123,018
метод Бенсона	-136,8	-141,2
ChemOffice	-136,2	-138,5
Среднее значение	-128,5 (-155,2*)	-134,3 (-157,55*)
	$\Delta H_{сг.}, МДж/кг$	
Закон Гесса	-15,55	-17,075
Метод Коновалова-Хандрика	-15,2	-16,81

\* - рассчитанные энтальпии образования веществ для твердой фазы с учетом энтальпий плавления и испарения.

Энтальпии образования исследуемых соединений для газообразной фазы рассчитывались методом аддитивных связей [3], методом Бенсона [4] и с помощью интегрированного программного комплекса CS ChemBioUltra 14 [6]. Для определения достоверных значений энтальпий образования изученных веществ проводился расчет всеми предложенными способами программы ChemOffice. Из 18 значений, полученных для каждого вещества,

были отобраны наиболее близкие и взяты их средние значения.

В качестве справочных величин рекомендованы энтальпии сгорания, рассчитанные по закону Гесса, как более достоверные.

Методом Киссинджера [6] по данным ДСК метилового эфира 5-НЛК, полученных при разных скоростях нагрева, определены кинетические параметры термического распада вещества. В

соответствии с этим методом, температура максимума экзотермического пика, определяемая по кривой ДТА или ДСК, связана со скоростью нагрева следующим уравнением:

$$\ln \frac{\phi}{T_{max}^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{max}}$$

где  $\phi$  - скорость нагрева, °C/c;  $T_{max}$  - температура максимума экзотермического пика, К;  $A$  - предэкспоненциальный множитель, c<sup>-1</sup>;  $E_a$  - энергия активации, Дж/моль;  $R$  - универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

Были рассчитаны значения  $\ln(\phi/T_{max}^2)$  и  $1/T_{max}$  необходимые для построения прямой. Построение прямой и вывод ее уравнения выполнялись в программе Microsoft Excel методом линейной аппроксимации (рис. 2).

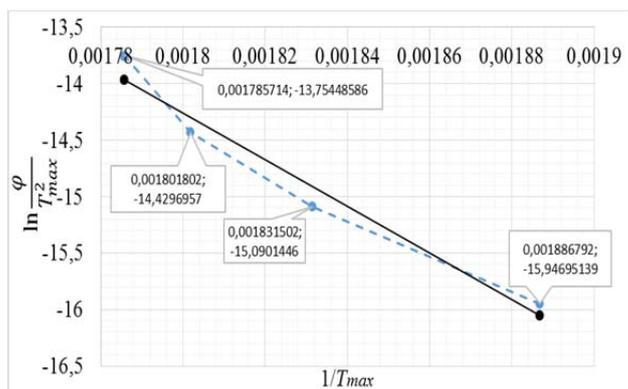


Рис. 2. Зависимость  $\ln \frac{\phi}{T_{max}^2}$  от  $\frac{1}{T_{max}}$  метилового эфира 5-НЛК.

Тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту в полученном уравнении прямой и равен  $E_a/R$ . Отсюда легко выражалась энергия активации. Свободный член в уравнении равен  $\ln(AR/E_a)$  откуда определяется значение  $\lg A$ .

В результате были получены следующие кинетические параметры:  $E_a = 171$  кДж/моль,  $\lg A = 14,2$  c<sup>-1</sup>.

Расчет параметров взрывного превращения метилового эфира 5-НЛК (в частности, теплоты взрыва), проводился по программе REAL [7]. Величина теплоты взрыва метилового эфира 5-НЛК составила 713 ккал/кг.

Расчетную оценку температуры вспышки  $t_{всп.}$  т.е. температуры, при которой начинается экспоненциальный рост скорости реакции взрывного превращения, проводили по формуле, которая следует из решения задачи о тепловом взрыве при конвективном теплообмене с окружающей средой [8], рассмотрение которой является неотъемлемой

частью теории горения и взрыва [9]. Температура вспышки для метилового эфира 5-НЛК, рассчитанная при критерии Нуссельта  $Nu=15$ , составила 226°C, что близко к величине температуры начала экзотермического разложения вещества (242°C). Подробное описание расчета температуры вспышки для дисперсных азокрасителей приведено в работе [10].

Полученные в работе данные о пожаровзрывоопасности новых органических соединений имеют большое практическое значение. Они будут переданы в ГНЦ НИОПИК с целью создания безопасных условий ведения технологических процессов и средств взрывозащиты.

### Список литературы

- ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989 г.
- Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник. Часть 1. // М. Ассоциация «Пожнаука», 2004 г., 713 с.
- Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. - Москва: Химия, 1979, 416 с.
- Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства жидкостей и газов. - Л.: Химия, 1982, 592 с.
- Программное обеспечение / ChemOffice // ChemBio3D 14.0 UserGuide / ver. 2014 [электронный ресурс]. - Режим доступа [www.cambridgesoft.com](http://www.cambridgesoft.com) (дата обращения 20.02.2017)
- Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis, Anal. Chem., 1957, Vol.29 (11), pp. 1702-1706
- Belov G.V. Thermodynamic Analysis of Combustion Products at High Temperature and Pressure/ G.V. Belov// Propellants, Explosives, Pyrotechnics. - 1998. - V.23. - P. 86-89.
- Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1966
- Кондриков Б.Н. Воспламенение и горение нитросоединений: Учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1985
- Козак Г.Д., Васин А.Я., Дьячкова А.В. К оценке взрывоопасности ароматических азосоединений. // Физика горения и взрыва, 2008, т. 44, №5, с. 93-97

УДК 35.11(075.8): 66.081.6(075)

Терпугов Д.Г., Акинин Н.И., Монахов А.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УЛАВЛИВАНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ В ТРУБЧАТОЙ КОЛОННЕ

Терпугов Даниил Григорьевич аспирант кафедры техносферной безопасности, *E-mail: mamont58@mail.ru*

Акинин Николай Иванович д.т.н., профессор, заведующий кафедрой техносферной безопасности

Монахов Антон Андреевич студент кафедры техносферной безопасности

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

*Каким образом можно уловить CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и другие газовые выбросы? В промышленном масштабе очистку газовых выбросов на тепловых электростанциях, предприятиях черной и цветной металлургии, цементных заводах и предприятиях химической промышленности применяют многозвенную систему с фильтрами и циклонами, которые улавливают твердые частицы, а также с применением различных абсорбционных и адсорбционных методов. В данной работе рассматривается возможность использования трубчатой абсорбционной колонны для улавливания углекислого газа.*

**Ключевые слова:** парниковые газы, углекислый газ, абсорбция, мембранная технология.

## RESEARCH OF CARBON DIOXIDE TRAPPING IN TUBE ABSORPTION DEVICE

Terpugov D.G, Akinin N.I, Monakhov A.A.

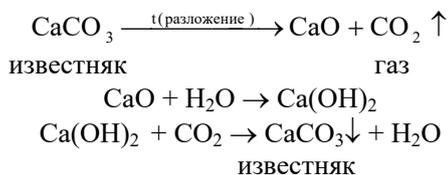
D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

*How it is possible to trap CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and other gases? Commercially gas purification at thermoelectric power stations, ferrous and non-ferrous metallurgy plants, cement and chemical plants is being made with filters and cyclones, which trap solid parts, and using different absorptive and adsorptive methods. Tube absorption device and its possibilities for carbon dioxide trapping are shown in this work.*

**Keywords:** greenhouse gases, carbon dioxide, absorption, membrane technology.

В промышленном масштабе очистку газовых выбросов на тепловых электростанциях, предприятиях черной и цветной металлургии, цементных заводах и предприятиях химической промышленности проводят с помощью фильтров и циклонов, которые удаляют твердые частицы, а также с помощью различных абсорбционных и адсорбционных методов. [1]

CO<sub>2</sub> может улавливаться только в скрубберах с использованием водного раствора Ca(OH)<sub>2</sub> (гидроокиси кальция)[2]. Однако, данный метод не может применяться для наших целей, т.к. получение Ca(OH)<sub>2</sub> и улавливание CO<sub>2</sub> происходит в соответствии со следующими реакциями:



Таким образом, чтобы получить Ca(OH)<sub>2</sub> и улавливать CO<sub>2</sub> с образованием CaCO<sub>3</sub> требуется разложить природное сырье – известняк (мел, ракушечник, мрамор и др.) с выделением в атмосферу CO<sub>2</sub>, что делает бессмысленным данный метод улавливания. Поэтому для получения Ca(OH)<sub>2</sub> нами разработана технология прямого осмоса, которая позволяет не только получать Ca(OH)<sub>2</sub>, но

и умягчать воду, что повысит КПД тепловых станций.

На первом этапе работ предпочтение было отдано абсорберу с шаровой насадкой.

Это связано с недостатками тарельчатых аппаратов и в первую очередь – сложность работы с загрязненными жидкостями.

Некоторые недостатки приведены ниже:

1)Тарелки со сливными устройствами. Ситчатые и решетчатые чувствительны к загрязнениям и осадкам, которые забивают отверстия. Колпачковые имеют высокую стоимость, сложность устройства, высокое гидравлическое сопротивление, трудность очистки. Клапанные и балластные тарелки имеют повышенное гидравлическое сопротивление.

2)Колонны с тарелками без сливных устройств называют «провальными». К ним относят дырчатые (ситчатые), трубчатые и волокнистые. Они имеют такие же недостатки, как и ситчатые с переливными устройствами.

Все перечисленные тарелки не позволяют использовать загрязненные жидкости, которые образуют осадок, подобный CaCO<sub>3</sub>. Также все вышеперечисленные устройства кроме колпачковых и клапанных (и балластных) обладают существенным недостатком – возможностью «провала» жидкости при нарушении (остановке) технологического режима подачи газа в колонну.

В связи с этими недостатками рассмотренных колонных аппаратов для проведения исследований

на первом этапе была выбрана насадочная колонна с шаровой насадкой.

Колонна с шаровой насадкой имеет следующие достоинства:

1) маленькое гидравлическое сопротивление и их применяют в процессах, которые проводят под вакуумом – процессы десорбции и ректификации

2) проводить очистку поверхности контакта фаз от осадка за счет трения шаров между собой или гидравлического удара при повышении расхода газа.

3) после «провала» жидкости колонна быстро запускается (практически «мгновенно»)

Отметим, что насадочные колонны работают в пленочном режиме. Более эффективные режимы работы – подвисяние и эмульгирование из-за возможности «захлебывания» колонны не используются. В связи с этим было принято решение об изготовлении лабораторной установки другого типа - имеющей возможность работы в более эффективных режимах.

Поверхностные аппараты используются для поглощения хорошо растворимых газов (например,

поглощение HCl водой). В них газ проходит над поверхностью медленно движущейся жидкости. Так как поверхность соприкосновения мала, то нередко устанавливают несколько последовательно установленных аппаратов, в которых фазы движутся противотоком.

Предложенный абсорбер в виде трубы или элементов труб с подачей газа в жидкость через отверстия пористого элемента позволяет по сравнению с насадочной колонной провести инверсию фаз – жидкость становится сплошной фазой, а газ – дисперсной. Образуется газо-жидкостная дисперсная система и аналогично насадочной колонне возникает режим эмульгирования, который по эффективности существенно превосходит пленочный режим в насадочной колонне. Еще раз отметим, что в пленочном режиме наоборот – газ является сплошной средой, а жидкость – дисперсной. [3]

Была изготовлена лабораторная установка с трубчатым абсорбционным элементом (рис. 1), работающая в режиме эмульгирования.

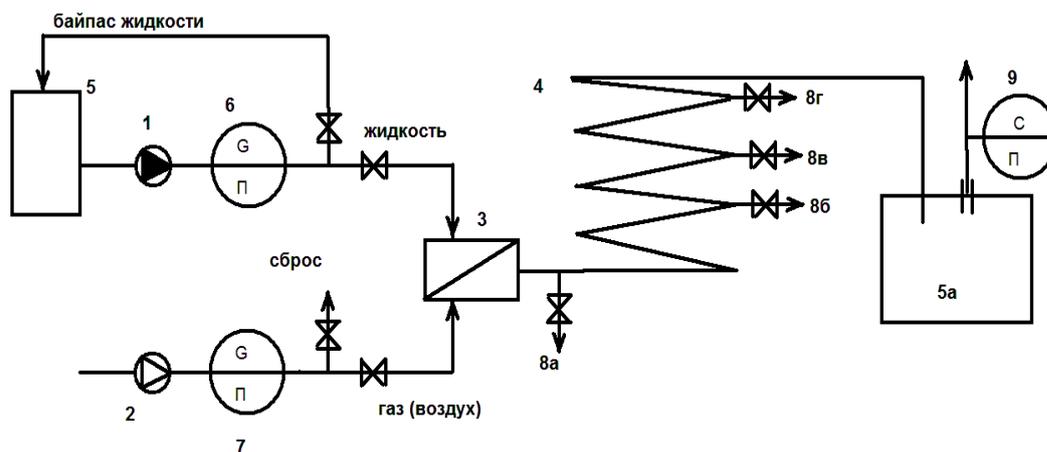
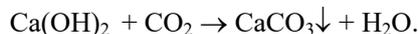


Рисунок 1. Схема лабораторной установки. 1 – Насос, 2 – Компрессор, 3 - Смеситель воздуха и раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 4 - Трубчатая колонна, 5 и 5а – емкости исходного и конечного раствора, 6- Ротаметр жидкости, 7 – ротаметр газа, 8а – 8г – вентили для отбора проб, 9 - анализатор газа по  $\text{CO}_2$

Результаты проведенных на данной установке экспериментов (рис.2) показывают, что реакции в процессе абсорбции идут в трех областях:

1) При pH выше 11 происходит мгновенная реакция



2) При pH ниже 9,5 происходит снижение скорости реакции в связи со значительным снижением концентрации растворенных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и частичному переходу к физической абсорбции  $\text{CO}_2$  водой. Данное предположение подтверждается незначительным ростом pH раствора с течением времени.

3) Переходная область pH 9,5 – 11. В данном промежутке концентрация растворенного в воде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  снижается с 0,075 г/л (при pH = 11) до  $\approx 0,0023$  г/л)

Использование в ходе экспериментов газоанализатора для определения концентрации углекислого газа в воздухе лаборатории проводились измерения перед началом

эксперимента и после его завершения) и в установке в процессе абсорбции (рис. 3) позволяют сделать вывод о том, что начиная с определенного момента, раствор начинает терять способность к поглощению  $\text{CO}_2$ . Сопоставление двух представленных графиков показывает, что критической точкой является уровень pH  $\approx 11$ .

Сравнение экспериментальных данных полученных при схожих начальных условиях (равной начальной концентрации растворенного в воде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и расходе раствора) позволяют сделать вывод об эффективности трубчатого абсорбера (рис. 4)

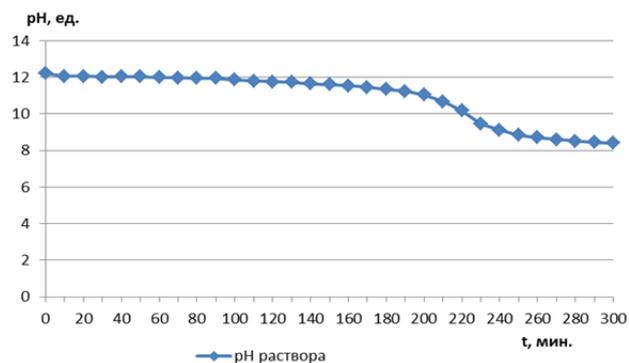


Рисунок 2. Зависимость уровня pH от времени (в минутах)

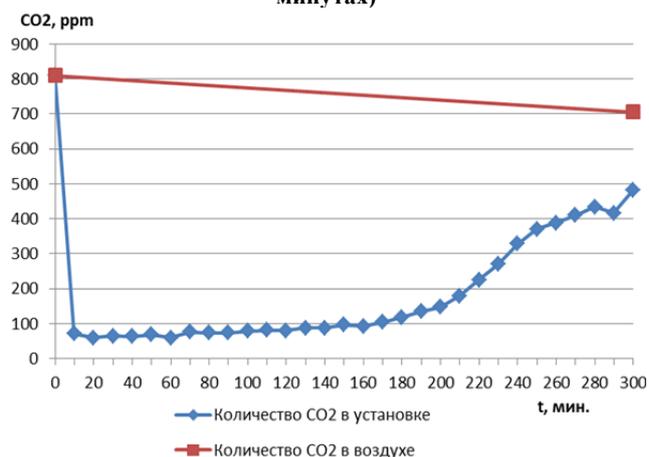


Рисунок 3. Зависимость концентрации CO<sub>2</sub> (молекул на миллион) от времени (в минутах)

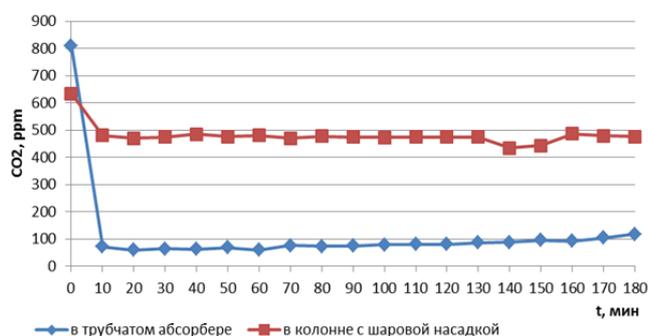


Рисунок 4. Сравнение эффективности колонны с шаровой насадкой и трубчатого абсорбера

Таким образом, конструкция трубчатого абсорбера с модифицированной подачей газа позволяет:

1)проводить процесс абсорбции в режиме эмульгирования, что значительно интенсифицирует улавливание газа по сравнению с насадочной колонной.

2)работать при повышенных давлениях газа, что также увеличивает интенсивность процесса.

3)проводить теплосъем теплоты протекающего процесса.

4)упростить конструкцию аппарата в сравнении с насадочной колонной.

5)отказаться от использования насадки, что снижает стоимость данного устройства по сравнению с другими видами абсорберов.

6)выполнять абсорбер в виде горизонтальных труб, что упрощает их монтаж и снижает стоимость по сравнению с вертикальными колонными аппаратами.

7)проводить процесс улавливания и одновременно осуществлять транспортировку осадка CaCO<sub>3</sub>.

8)регулировать процесс абсорбции, изменяя давление и температуру жидкости и газа.

### Список литературы

1. Зайцев В.А. Промышленная экология: учебное пособие/ В.А. Зайцев. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 382 с.

2. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности / Основы энвайронменталистики /: Учебник для студентов технических и технологических специальностей. 4-е изд., перераб. И доп. – Калуга: Издательство Н.Ф. Бочкаревой, 2007. – 800с.

3. А.Г. Касаткин Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. – 10-е изд. – М.: ТИД "Альянс", 2004 – 753 с.

УДК 628.539

Михайлова С.М., Шарифуллина Л.Р.

## СОРБЦИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГАЗОВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

Михайлова Софья Максимовна, магистр 2-го года обучения;

Шарифуллина Лилия Ринатовна, канд.хим.наук, доцент, доцент кафедры техносферной безопасности, e-mail: [alishari@yandex.ru](mailto:alishari@yandex.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Горение и продукты термического разложения современных синтетических материалов, активно используемых в промышленности и быту, сопровождается выделением высокотоксичных веществ, природа и свойства которых до конца не изучены. В данной работе исследованы продукты пиролиза поливинилхлорида, которые улавливались с помощью сорбентов, которыми являлись различные марки активных углей. Исследование и идентификация продуктов пиролиза, образующихся при различных температурных режимах, проводилось методом газожидкостной хроматографии с использованием двухстадийного термодесорбера и масс-спектрометрического детектора.*

**Ключевые слова:** Пиролиз поливинилхлорида; адсорбция хлороорганических соединений; очистка воздушной среды; идентификация продуктов горения, сорбция на активных углях.

## SORPTION ACTIVITY OF CARBON MATERIALS TO THE IONS OF CHROMIUM (VI)

Michailova S.M., Sharifullina L.R.

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

*Combustion and thermal decomposition products of modern synthetic materials, which is extensively used in industry and everyday life, is accompanied by the release of highly toxic substances, nature and properties of which are not fully understood. In this paper we investigate the pyrolysis products of polyvinyl chloride, which was located with the help of sorbents, which were different brands of active carbons. The study and identification of pyrolysis products formed at different temperatures, was carried out by gas-liquid chromatography using a two-stage desorber for GC systems and mass spectrometric detector.*

**Keywords:** The pyrolysis of polyvinyl chloride; adsorption of organochlorine compounds; purification of the air environment; identification of the products of combustion, sorption on active carbons.

К опасностям, угрожающим развитию цивилизации, 20 век добавил еще одну проблему – общепланетное загрязнение среды обитания чужеродными для живых организмов веществами. В биосфере циркулирует огромное число ксенобиотиков антропогенного происхождения; многие из них имеют исключительно высокую токсичность, способны накапливаться в трофических цепях и устойчивы в окружающей среде. Прежде всего это стойкие органические загрязнители (СОЗ) – органические соединения природного или антропогенного происхождения, которые трудно подвергаются фотолитическому, химическому и биологическому разложению, характеризуются низкой растворимостью в воде и хорошей растворимостью в жирах, что приводит к их накоплению в тканях живых организмов, достигая концентраций, в 70 000 раз превышающих фоновые уровни. СОЗ переносятся по воздуху, с пресными и морскими водами, с дымовыми газами и с пылью, что позволяет им преодолевать в атмосфере большие расстояния и рассеиваться в окружающей среде. Многие из этих соединений способствовали интенсификации производства продуктов питания и сыграли положительную роль в деле защиты здоровья людей. Но за достижения цивилизации заплачена большая цена: в организме каждого из нас содержится приблизительно 500

химических веществ – потенциальных ядов, не существовавших до начала XX века. В долгосрочной перспективе для человечества это может иметь самые серьезные последствия.

Физико-химический анализ объектов окружающей среды, проводимый с целью обнаружения в них токсичных веществ, является составной частью эколого-аналитического мониторинга, призванного дать оценку состояния окружающей среды. Эффективность аналитических измерений зависит от оптимальной организации системы контроля, методического и нормативного обеспечения, средств измерения, стандартов, реактивов, а также от контроля качества анализа на всех его этапах. Правильность результатов аналитических измерений гарантирует корректность выводов и оценки воздействия загрязнителей на здоровье населения, позволяет выявить причину их поступления и границы распространения в окружающей среде.

Для каждого экотоксиканта могут быть разработаны собственные комплексные и наиболее рациональные схемы борьбы с загрязнителями. Для улавливания и дальнейшей утилизации этих веществ в том числе применяют метод адсорбции. Через адсорберы пропускают загрязненный воздух производственных предприятий. Метод адсорбции используется для очистки газов с невысоким

содержанием газообразных и парообразных примесей. В отличие от абсорбционных методов они позволяют проводить очистку газов при повышенных температурах.

Для стойких органических загрязнителей (СОЗ) определяющими показателями являются канцерогенность, мутагенность, влияние на репродуктивность, эндокринный статус, нервно-психическое развитие. Многие СОЗ вызывают тяжелые заболевания человека и животных, являются причиной врожденных уродств.

Основные трудности при определении следов органических загрязнителей связаны с тем, что для большинства из них практически отсутствуют типовые схемы, аналогичные схемам разделения и концентрирования, применяемые для неорганических загрязнителей. В лучшем случае можно применять типовые схемы разделения их на группы. Классическим примером может служить схема разделения ХОС методом колоночной хроматографии. Тем не менее, добиться полного группового разделения не удастся. Полнота разделения зависит от характеристик сорбента, способа модификации поверхности, условий сорбции и т.д. Более полно изучена адсорбция хлорорганических соединений на активном угле из водных растворов [1]. Однако методы исследования адсорбции хлорорганических соединений из газовой фазы в литературе практически отсутствуют.

В данной исследовательской работе было установлено стабильное образование дихлорфенола в результате низкотемпературного пиролиза ПВХ. Известно, что под влиянием внешних факторов хлорфенолы конденсируются в воде, образуя полихлорированные дибензо-*p*-диоксины и дибензофураны. А также, что непосредственными структурными предшественниками диоксинов являются соединения ряда 2-феноксифенола, которые часто присутствуют в качестве примесей в технических хлорфенолах. Они могут образовываться при фотохимической и термической димеризации хлорфенолов и пестицидов – производных феноксикислот.

Для отбора проб воздуха широко используют угли различных марок. За рубежом – в основном активный уголь из скорлупы кокосовых орехов или нефтяной кокс. В нашей стране для этих целей обычно применяют активные угли марок СКТ и БАУ (на данный момент в нашей стране производство АУ марки СКТ приостановлено). Основную роль в процессе адсорбции играют микропоры. Однако если адсорбент пронизан микропорами различной длины, то адсорбция происходит медленно, так как путь, проходимый адсорбируемыми молекулами в микропорах, очень велик. Если же микропоры пересекаются микропорами, то путь уменьшается, и скорость адсорбции возрастает. Если скорость адсорбции зависит главным образом от структуры пор, по которым адсорбируемые молекулы передвигаются к микропорам, то она может быть значительно

повышена посредством измельчения угля, - это сокращает путь перемещения молекул. Адсорбционная способность является функцией структуры микропор [2].

Для эффективного пробоотбора продуктов пиролиза ПВХ и дальнейшей их идентификации было решено применить ряд углеродных адсорбентов со следующими свойствами. Размер микропор которых соответствует: СКТ – 1,10 нм; ВСК-400 – 1,46 нм; F-400 – 1,12 нм; БАУ-А – 1,16 нм; ДАС – 1,55 нм; АГ-ПР – 1,50 нм. Каждый тип адсорбента массой 250 мг при необходимости измельчали и помещали в отдельную сорбционную трубку. После чего через сорбционную трубку пропускали парогазовую смесь путем аспирации, образуемую при двух различных режимах: изотермическом (при температурах 200 и 400 °С); динамическом при нарастании температуры в диапазоне от 200 до 400 °С). Выбор сорбента для улавливания токсичных продуктов и температурные режимы термостатирования для отбора проб газовой фазы осуществлялись на основе данных, полученных нами в ранних работах [3, 4, 5].

Извлечение пробы производили при помощи двухстадийного термодесорбера: на первой стадии происходит постепенный нагрев трубки до 300 °С; а на второй улавливание и концентрирование газообразной пробы в крио-ловушке при -10 °С. После чего сконцентрированная проба поступает в испаритель хроматографа, нагретый до 300 °С, где происходит ввод пробы в колонку для дальнейшего разделения. Для разделения газовой пробы использовали капиллярную колонку CR-50 длиной 30 м.

Путем газохроматографического анализа было выявлено, что адсорбционная активность у углей марок СКТ и АГ-ПР по отношению к органическим летучим соединениям легких и средних фракций несколько выше, чем у углей марок ДАС, БАУ-А, ВСК-400 и F-400.

При аспирации газов с малой скоростью (20 мл/мин) смесь разделилась лучше, поэтому в дальнейшем стало возможно провести идентификацию масс-спектров большого числа компонентов. Хроматограммы продуктов, которые удалось уловить после изотермического термостатирования (200 °С) ПВХ с применением гранулированного (СКТ) и рекуперационного (АГ-ПР) углей показали наличие множества соединений, которые впоследствии идентифицировали масс-спектрометрическим методом.

При последующей оценке масс-спектров был выявлен примерный качественный состав газов и паров, содержащихся в воздушной среде при пиролизе ПВХ в присутствии кислорода. Результаты проведенной идентификации продуктов пиролиза поливинилхлорида при аспирации 20 мл/мин и при термостатировании при 200 и 400 °С представлены в таблице 1.

Таблица 1. Идентификация продуктов пиролиза поливинилхлорида при аспирации 20 мл/мин

Марка АУ	Название компонента	Время удерживания, мин	Название компонента	Время удерживания, мин
	Термостатирование 200 °С		Термостатирование 400 °С	
АГ-ПР	Хлорбензол	21,4	Ацетиловая кислота	4,96
	Ацетофенон	25,5	Малоновая кислота	3,39
	Хлорид водорода	30,5-38,42	Бензальдегид	20,83
	1,3-дихлорфенол	39,9	Фенол	35,65
	Бензойная кислота	45,2	2,4-дихлорфенол	39,77
			Хлорид водорода	39,97
			Метиловый спирт	46,1
			Дибутилфталат	41,74-43,0
СКТ	1,2-дихлорэтан	6,89-6,94	Ацетиловая кислота	4,5
	Хлорбензол	10,14	Ацетонитрил	5,06
	Гексан-2,5-дион	20,07	Бензол	5,2
	2,2'-Bi-1.4-dioxane	28,92	Малоновая кислота	6,45
	Бензойная кислота	37,50	Хлорид водорода	20,16-38,2
	Хлорфенол	39,7	2,4-дихлорфенол	38,2-39,0
			Углекислый газ	28,62

Помимо хлорида водорода – основного компонента среди продуктов пиролиза поливинилхлорида, были идентифицированы и другие хлорсодержащие соединения: дихлорэтан, хлорбензол, дихлорфенол, а также ароматические альдегиды и кетоны, некоторые из которых являются веществами второго и третьего класса опасности. Также нам удалось обнаружить гомолог одного из распространенных экотоксикантов в малом количестве, адсорбированного активированным углем марки СКТ.

Исследование адсорбции поливинилхлорида в динамическом режиме нарастания температуры после показало, что при малом потоке газов (20 мл/мин) легкие фракции почти не осаждаются на адсорбенте.

В результате масс-спектрометрического анализа были выявлены аналогичные компоненты, а также среди тяжелой фракции продуктов с малой вероятностью и другие соединения, для их уточнения исследование стоит произвести при других условиях хроматографии.

Таким образом, было установлено, что при различных условиях сорбции продуктов пиролиза поливинилхлорида постоянным адсорбатом, помимо хлорида водорода, являются 1,3-дихлорэтан, 2,4-дихлорфенол. При дальнейшем смешении хлорорганических соединений с ароматическими кетонами и альдегидами, которые также присутствуют в газовой фазе продуктов пиролиза при высокотемпературных условиях возможно образование стойких органических загрязнителей.

Учитывая тот факт, что стойкие органические загрязнители могут длительное время оставаться в

окружающей среде, важным является разработка способов их улавливания и утилизации.

*Авторы выражают благодарность д.т.н., профессору, Заслуженному изобретателю РФ В.М. Мухину за предоставленные образцы АУ, а также Центру коллективного пользования имени Д. И. Менделеева за помощь в проведении исследований.*

#### Список литературы

1. Веденяпина М.Д., Шарифуллина Л.Р. и др. Адсорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на активированном угле // Химия твердого топлива. 2017. №2. С.51-57.
2. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных абсорбентов. М.: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2012г. 308 с.
3. Шарифуллина Л.Р., Михайлова С.М. Выбор сорбента для улавливания токсичных продуктов пиролиза // Образовательная среда сегодня и завтра: материалы XI Международной научно-практической конференции. НОУ ВО Московский технологический институт. 2016. С. 399-400.
4. Михайлова С.М., Шарифуллина Л.Р. Влияние свойств сорбентов при проведении хроматографического исследования продуктов пиролиза горючих материалов // Успехи химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 8 (177). С. 32-33.
5. Алешина К.Д., Шарифуллина Л.Р., Глотов Е.Н. Термический анализ как метод исследования токсичности строительных материалов // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. 2015. Т. 1. № 1 (6). С. 115-118.

УДК 662.352:662.311.11

Шведова А.В., Крутилин А.В., Сизов В.А., Денисюк А.П.

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИЧНЫХ ПОРОХОВ

**Шведова Анна Владимировна**, студентка 5 курса инженерного химико-технологического факультета;  
**Крутилин Александр Владимирович**, студент 5 курса инженерного химико-технологического факультета;  
**Сизов Владимир Александрович**, аспирант, ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: [sizovlad@muctr.ru](mailto:sizovlad@muctr.ru);

**Денисюк Анатолий Петрович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Изучено влияние различных углеродных материалов на скорость горения порохов различного состава и калорийности, а также на характеристики зон волны горения низкокалорийного пороха ( $p = 1$  МПа). Показано, что с ростом калорийности эффективность действия добавок снижается. Ввод 1,5% сажи и углеродных нанотрубок приводит к повышению температуры поверхности и температуры горения низкокалорийного пороха. УНТ также значительно увеличивают температурный градиент вблизи поверхности горения.*

**Ключевые слова:** порох, скорость горения, углеродные материалы, углеродные нанотрубки, температурный профиль.

## INFLUENCE OF THE CARBON MATERIALS ON THE COMBUSTION PROPERTIES OF THE PROPELLANTS

Shvedova A.V., Krutilin A.V., Sizov V.A., Denisyuk A.P.

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

*Influence of carbon materials on the burning rate of the propellants of various composition and calorificity was studied, as well as on the temperature distribution of the propellant ( $p = 1$  MPa) with and without carbon materials. It was shown that with increase of calorificity efficiency of additives is getting lower. Addition of 1,5% of carbon black and carbon nanotubes leads to increase of surface temperature and maximum temperature. CNT also increase temperature gradient near the surface.*

**Keywords:** propellant, burning rate, carbon materials, carbon nanotubes, temperature distribution.

В [1] изучено влияние высокодисперсной сажи (КГО-250) на скорость и параметры волны горения высокотемпературного пороха ( $Q_{ж} = 5619$  кДж/кг). Показано, что сажа в зависимости от её количества в порохе и давления, при котором происходит горение, может как увеличивать скорость горения (на 10-20% при 0,1-1,5% сажи), так и уменьшать её (на ~20% при 5% сажи). Установлено, что 1,5% сажи оказывают существенное и сложное влияние на температурный профиль в газовой зоне, вероятно, за счет катализа экзотермических реакций с участием NO и за счет эндотермического взаимодействия с CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. При горении пороха над реакционным слоем к-фазы формируется слой сажи, температура верхней границы которого на ~50-80 К выше температуры реакционного слоя к-фазы. Углеродные нанотрубки (УНТ), представляющие собой протяженные квазиодномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита цилиндрической формы с внутренним каналом, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных (геометрически похожих на пчелиные соты) графитовых плоскостей [3], обладают высокой теплопроводностью (для некоторых углеродных нанотрубок [3] в ~ 6000 раз больше, чем у сажи). В

работе [4] было исследовано влияние углеродных материалов, на горение низкокалорийного пороха ( $Q_{ж} = 5619$  кДж/кг). Так, 1,5% УНТ в индивидуальном виде значительно увеличивает скорость горения, в 2,5 раза при давлении 0,5 МПа и в 1,2 раза при давлении 10 МПа, снижая также показатель степени  $\nu$  до 0,68. Сажа (УМ-76) оказывает значительно меньшее влияние, чем УНТ, увеличивая скорость горения в 1,8 раза при давлении 0,5 МПа, и не оказывая влияния при давлении 10 МПа.

Целью данной работы явилось изучение влияния различных углеродных материалов на скорость горения порохов различного состава и энергетики, а также экспериментальное подтверждение предположения, выдвинутого в [4], что УНТ не только формирует сажистый каркас, но и интенсивно реагирует с NO, повышая градиент температуры зоны над поверхностью горения, и тем самым увеличивая количество тепла, поступающего в к-фазу. Отметим, что для порохов средней и повышенной калорийности NO реагирует в зоне вторичного пламени далеко от поверхности и почти не влияет на скорость горения.

Объектами исследования выступили два пороха – низкокалорийный порох ( $Q_{ж} = 2518$  кДж/кг)

состава 57% НЦ (12% N), 18% НГЦ, 16% ДНТ, 6% ДБФ, 2% централита и 1% индустриального масла, и высококалорийный порох ( $Q_{ж} = 5218$  кДж/кг) состава 49% НЦ, 49% НГЦ, 1% дифениламина и 1% индустриального масла. В качестве углеродных материалов представлены – сажа УМ-76, углеродные нанотрубки производства Bayer (УНТ), производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов) «Таунит-М» (Т-М) и «Таунит-МД» (Т-МД), графен (ООО «Нанотехцентр») а также астралены, представляющие собой многослойные полиэдральные углеродные наночастицы (содержащие 99,99% углерода) фуллероидного типа (НТЦ Прикладных Нанотехнологий). Образцы порохов получали в лабораторных условиях, углеродные материалы в количестве 1,5% вводили в порох сверх 100%. Скорость горения порохов определяли на бронированных образцах диаметром 7 мм и высотой ~15 мм в приборе постоянного давления (ППД) в атмосфере азота с регистрацией времени горения датчиком давления. Точность определения скорости горения  $\pm 2\%$ . Эффективность действия добавок на скорость горения оценивали величиной  $Z$  – отношением скорости горения образца с катализатором к скорости горения пороха без них. Результаты по влиянию углеродных материалов на низкокалорийный порох представлены в табл. 1.

**Таблица 1 – Параметры горения низкокалорийного пороха с различными углеродными материалами**

Добавка	Закон скорости горения $U = Vr^v$ ( $\Delta p = 0,5-15$ МПа)		$Z_{0,5}$	$Z_2$	$Z_{10}$
	$V$ , [мм/(с·МПа)]	$v$			
Без добавок	1,03	0,83	-	-	-
1,5% Астралены	1,06	0,92	1,0	1,1	1,3
1,5% УМ-76	1,19	0,76	1,2	1,1	1,0
1,5% УНТ	1,64	0,68	1,7	1,4	1,1
1,5% Т-М	1,93	0,57	2,2	1,6	1,0
1,5% Т-МД	1,99	0,60	2,2	1,7	1,1
1,5% Графен	1,98	0,61	2,2	1,7	1,2

Среди углеродных материалов наибольшее влияние на скорость горения оказывают Т-МД и графен, которые увеличивают скорость горения в 2,2 раза при давлении 0,5 МПа и в 1,7 раза при давлении 2 МПа, влияние УНТ Bayer и Т-М очень близко (в 1,4 и 1,6 раза при давлении 2 МПа), наименьшее влияние в области низкого давления оказывают сажа УМ-76 и астралены. Для всех углеродных материалов, кроме астралена, эффективность действия добавки падает с ростом давления, что и приводит к уменьшению показателя степени  $v$  в

законе горения. При вводе 1,5% астраленов показатель  $v$  увеличивается от 0,83 до 0,92.

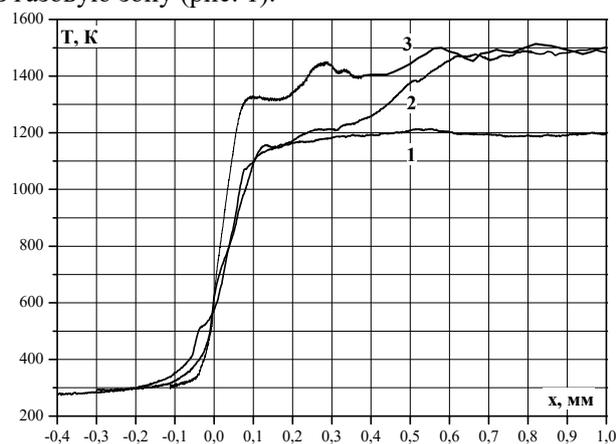
Результаты по влиянию углеродных материалов на скорость горения высококалорийного пороха представлены в табл. 2.

**Таблица 2 – Параметры горения высококалорийного пороха с различными углеродными материалами**

Добавка	Закон скорости горения $U = Vr^v$ ( $\Delta p = 1-18$ МПа)		$Z_2$	$Z_{10}$
	$V$ , [мм/(с·МПа)]	$v$		
Без добавок	3,03	0,76	-	-
1,5% Т-М	3,15	0,78	1,1	1,1
1,5% УМ-76	3,71	0,70	1,2	1,1
1,5% УНТ	4,63	0,63	1,4	1,2
1,5% Т-МД	6,16	0,58	1,8	1,4

Наибольшее влияние на скорость горения оказывают углеродные нанотрубки Т-МД, которые увеличивают скорость горения в 1,8 раза при давлении 2 МПа и в 1,4 раза при давлении 10 МПа. Значение  $v$  снижается с 0,76 до 0,58. Ввод 1,5% Т-М и УМ-76 не оказывает влияния на скорость горения пороха. С ростом давления эффективность действия всех углеродных материалов снижается.

Температурный профиль при горении образцов низкокалорийного пороха без добавок и с добавлением 1,5% УМ-76 и УНТ определяли по методике [5] с помощью вольфрам-ренийевых термопар толщиной ~5 мкм. За температуру поверхности горения ( $T_p$ ) принимали резкий перегиб на осциллограмме температуры ( $T$ ) время, соответствующий выходу спая термопары из к-фазы в газовую зону (рис. 1).



**Рисунок 1 – Температурные профили в волне горения образцов низкокалорийного пороха с различными углеродными материалами при  $p = 1$  МПа: 1 – без добавок, 2 – 1,5% УМ-76; 3 – 1,5% УНТ.**

Основные результаты обработки осциллограмм представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Средние значения параметров волны горения образцов

Добавка	U <sub>1</sub> , мм/с	Г*		T <sub>п</sub> , К	φ <sub>1</sub> *10 <sup>-4</sup> , К/см	T <sub>max</sub> (T <sub>г</sub> ), К	T <sub>расч</sub> , К
		К	l <sub>1</sub> , мм				
Без добавок	1,0	399	0,06	581	3,9	1656	~ 1200
1,5% УМ-76	1,2	414	0,07	623	3,0	1538	~ 1500
1,5% УНТ	1,6	416	0,03	628	11,2	1538	~ 1500

Для образца без добавок максимальная температура достигается на расстоянии ~ 0,3 мм и составляет всего ~ 1200 К, оставаясь постоянной, что значительно ниже расчётной температуры (1656 К). Это связано с тем, что горение остановилось в тёмной зоне, т.е. вторичное пламя, в котором выделяется около половины от всей энергии пороха [6], не образуется, следовательно, происходит неполное горение. Это характерно для большинства порохов различного состава, не содержащих катализаторов горения.

Углеродные материалы значительно изменяют параметры волны горения: температура поверхности увеличивается на 42-47 К, максимальная температура горения порохов с 1,5% углеродных материалов составляет ~ 1500 К, что близко к расчётной температуре (1538 К), и достигается на одинаковом расстоянии от поверхности (~ 0,6 мм). При этом для образца с 1,5% УНТ резко увеличивается температурный градиент, который в 3-4 раза больше, чем для образца с 1,5% УМ-76 и без добавок. За счет своей высокой теплопроводности УНТ увеличивают поток тепла из газовой зоны в к-фазу, что и приводит к значительному росту скорости горения.

### Список литературы

1. Е Зо Тве, Денисюк А.П., Сизов В.А. Влияние сажи на скорость и параметры волны горения высококалорийного пороха // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т.16, №8. С. 100-105.
2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. - М.: Университетская книга, 2006. – 376 с.
3. Nan C. W., Shi Z., Lin Y. A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites // Chemical Physics Letters. 2003. Vol. 375. P. 666-669.
4. Киричко В.А., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии 2016. Т. XXX. №8. – С.16-20
5. Зенин, А.А. Изучение распределений температуры при горении конденсированных веществ: дис. ... канд. физ.-мат. наук – М.: ИХФ АН СССР. 1962. – 164 с.
6. Денисюк А.П., Шепелев Ю.Г. Определение баллистических характеристик и параметров горения порохов и ТРТ. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 136 с.

УДК 662.352:662.311.11

Шатохин А.А., Раков А.В., Сизов В.А., Помигуев М.И., Денисюк А.П.

**МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ АЭРОЗОЛЬОБРАЗУЮЩЕГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И СМЕСИ  $\text{KNO}_3$  С  $\text{KClO}_4$** **Шатохин Алексей Анатольевич**, инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;**Раков Алексей Вадимович**, инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;**Сизов Владимир Александрович**, аспирант, ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: [sizovlad@muctr.ru](mailto:sizovlad@muctr.ru);**Помигуев Максим Игоревич**, студент 5 курса инженерного химико-технологического факультета;**Денисюк Анатолий Петрович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений.

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Изучен температурный профиль в волне горения аэрозольобразующего топлива на основе фенолформальдегидной смолы, пластифицированной дибутилфталатом, и смеси нитрата и перхлората калия. Показано, что ведущей реакцией горения является непосредственное взаимодействие расплавленных окислителей с нелетучими продуктами разложения фенолформальдегидной смолы в конденсированной фазе.*

**Ключевые слова:** аэрозольобразующее топливо, фенолформальдегидная смола, нитрат калия, перхлорат калия, температурный профиль, механизм горения.

**COMBUSTION MECHANISM OF AEROSOL-GENERATING PROPELLANT ON THE BASE OF PLASTISIZED PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN AND MIXTURE OF  $\text{KNO}_3$  WITH  $\text{KClO}_4$** 

Shatokhin A.A., Rakov A.V., Sizov V.A., Pomiguyev M.I., Denisjuk A.P.

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

*The temperature profile in the combustion wave of aerosol-forming fuels based on phenol-formaldehyde resin with dibutyl phthalate and a mixture of nitrate and potassium perchlorate was studied. It is shown that the leading reaction of combustion is the direct interaction of molten oxidants with non-volatile products of decomposition of phenol-formaldehyde resin in the condensed phase.*

**Keywords:** Aerosol-forming propellant, phenol-formaldehyde resin, potassium nitrate, potassium perchlorate, temperature profile, combustion mechanism.

В работе [1] сформулирована физико-химическая модель горения топлива, состоящего из нитрата калия (НК) и фенолформальдегидной смолы (ФФС), пластифицированной триэтиленгликолем (ТЭГ). Показано, что это топливо имеет высокую температуру поверхности горения и узкую зону газовых реакций (27 мкм). Скорость его горения определяется реакциями в узком слое к-фазы, в котором выделяется более 80% тепла, необходимого для распространения горения. В этом слое происходит непосредственное взаимодействие НК (без разложения его на кислород) с продуктами распада ФФС, являющейся менее термостойкой чем окислитель; пластификатор испаряется из к-фазы и окисляется кислородом в газовой зоне.

В работе [1] исследован один конкретный образец, в котором в качестве пластификатора ФФС использовали ТЭГ, а в качестве окислителя НК. Возникает вопрос, будет ли справедлив этот механизм горения для других образцов этого типа, отличающихся по составу от ранее изученного образца. Поэтому целью данной работы было изучение температурного профиля в волне горения образца на основе ФФС, пластифицированной другим пластификатором – дибутилфталатом (ДБФ),

содержащим смесь окислителей (60% НК и 23% перхлората калия (ПХК)), а также  $\approx 0,1\%$  сажи для повышения устойчивости и скорости горения (U) при атмосферном давлении ( $U = 4,4$  мм/с). Расчетное значение температура горения 1690 К.

Температурный профиль в волне горения определяли, как в [1], с помощью вольфрам-рениевых термопар толщиной  $\approx 5$  мкм. За температуру поверхности горения ( $T_n$ ) принимали резкий перегиб на осциллограмме температура (T) время (t), соответствующий выходу спаия термопары из конденсированной фазы (к-фазы) в газовую зону: т.е. при  $X = 0$ ,  $T = T_n \approx 1500$  К. Для примера на рис. 1 приведена осциллограмма одного из опытов.

Ниже  $T_n$  располагается к-фаза с узким реакционным слоем и прогретой зоной, в которой химические реакции не успевают проходить. За ширину этой зоны ( $L_1$ ) принимали расстояние, на котором разогрев падает в  $e$  раз (от  $T_n$  до  $T^*$ ):  $\frac{T_n - T_0}{T^* - T_0} = e$ . При  $T_n \approx 1500$  К,  $T^* = 730$  К,  $L_1 \approx 30$  мкм

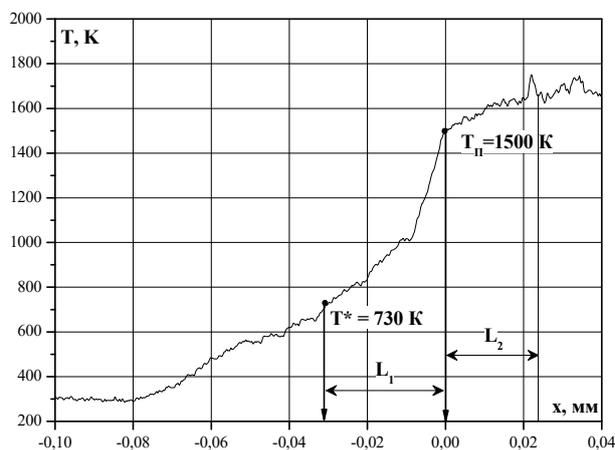


Рисунок 1. Температурный профиль в волне горения образца при давлении 0,1 МПа

Над поверхностью горения располагается газовая зона, ширина которой составляет  $L_2 \approx 20$  мкм. В ней достигается максимальная температура горения – 1700 К, близкая к расчётной. Градиент температуры ( $dT/dx$ ) в этой зоне равен  $\approx 10^5$  К/см. По полученным результатам ( $T_{II}$ ,  $\varphi = \frac{dx}{dt}$ ,  $U = 4,4$  мм/с составлен, как в [1], тепловой баланс к-фазы. Оказалось, что основное количество тепла (более 90%), необходимого для распространения горения, выделяется в реакционном слое к-фазы за счёт непосредственного взаимодействия расплава окислителей с нелетучими продуктами распада ФФС и сажей. Таким образом, полученные результаты принципиально аналогичны данным для образца исследованного в [1], для которого  $T_{II} = 1306$  К,  $L_1 = 12$  мкм,  $L_2 = 27$  мкм,  $\frac{dT}{dx} \approx 2 \cdot 10^5$  К/см. Следовательно, горение исследованного образца на основе смесового окислителя и с другим пластификатором происходит по такому же механизму, как и горение ранее изученного образца. Отметим, что профиль в волне горения, полученный для уточнения максимальной температуры горения с помощью 4-х жильной термопары из проволочек диаметром 50 мкм (Рисунок 2), качественно аналогичен описанному выше.  $T_{max} = 1700$  К, значение  $T_{II} \approx 1416$  К, и  $\frac{dT}{dx} = 0,4 \cdot 10^5$  К/см. Естественно, что при этом ширина зон, ввиду большой инерционности

"толстого" спая термопары существенно больше: для  $L_1$  в 3 раза, для  $L_2$  в 10 раз.

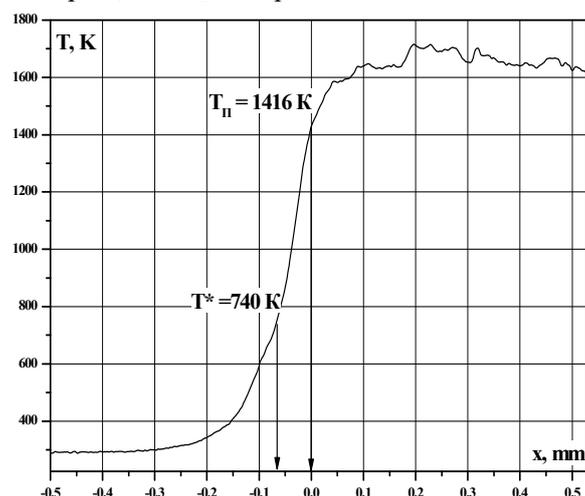


Рисунок 2. Температурный профиль образца при давлении 0,1 МПа, измеренный с помощью многожильных термопар

Измеренные таким образом максимальные температуры горения ряда новых АОС, разработанных на кафедре ХТВМС, близки к расчётным значениям при различном давлении. Например, для одного из образцов при давлении 0,1 МПа  $T_{расч}$  равна 1502 К, а экспериментальная  $\sim 1500$  К. При давлении 1 МПа значение  $T_{расч} = 1754$  К, а экспериментальное  $\sim 1710$  К. При расчётной температуре равной 2180 К величина  $T_{эксп}$  на 187 К ниже. Это можно объяснить теплотерями за счёт излучения спая термопары.

#### Список литературы

1. Денисюк А.П., Русин Д.Л., Лонг Нгуен Дык. // ДАН. 2007. Т.414. № 1. С. 63-66.
2. Лейпунский О.И. // ЖФХ. 1960 Т. 34. № 1. С. 177-181.
3. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967. 227 с.
4. Шидловский А.А. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1973. 320 с.

УДК: 678.742.2:539.4

Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Рудаков Г.Ф., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СМЕСЕЙ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Дудочкина Екатерина Александровна, аспирант кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений; e-mail: [kate-da@mail.ru](mailto:kate-da@mail.ru);

Лямкин Дмитрий Иванович, к.т.н., доцент кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений;  
Рудаков Геннадий Федорович, старший преподаватель кафедры химической технологии органических соединений азота;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Жемерикин Александр Николаевич, к.т.н., директор

Черкашин Павел Александрович, главный технолог

ООО «Полимерформация», Москва, Россия

*Исследование высоконаполненных полимерных композиций на основе полиолефинов является актуальной задачей современной науки и техники. В настоящей работе исследовано влияние смесей стеарата кальция и стеариновой кислоты на реологические и технологические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций*

**Ключевые слова:** полиолефины, высоконаполненные композиции, модифицирование, реологические свойства.

## POSSIBILITY OF MODIFICATORS MIXES USE STUDY FOR IMPROVEMENT OF TECHNOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-FILLED POLYETHYLENE COMPOUNDS

Dudochkina E.A., Lyamkin D.I., Rudakov G.F., Jemerikin A.N.,\* Cherkashin P.A.\*

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

\* Polimerformacia joint stock Company, Moscow, Russia

*Study of high-filled compound on base of polyolefin is actual problem of modern science and technics. In this paper we investigated the effect of calcium stearate and stearic acid mixes on high-filled polyolefin compounds rheological and technological properties*

**Keywords:** polyolefin, high-filled compounds, modification, rheological properties.

Высоконаполненные полимерные композиции привлекательны не только с точки зрения снижения сырьевой себестоимости и возможности утилизации вторичных полимеров, но и благодаря улучшению ряда эксплуатационных свойств [1-3]. Однако использование высоконаполненных полиэтиленовых композиций встречает ряд трудностей, связанных с их плохой перерабатываемостью, из-за низких значений показателя текучести расплава (ПТР), а также вследствие недостаточного уровня механических и, прежде всего, деформационных свойств. Введено даже понятие «межструктурного наполнения», когда частицы наполнителя располагаются между кристаллитами, что приводит к увеличению локальной степени наполнения в аморфных областях по отношению к общей степени наполнения и вызывает резкое ухудшение деформационных свойств. Известно, что для улучшения технологических и механических свойств наполненных полиолефинов предлагается дополнительно вводить небольшое количество твердых пластификаторов (5 – 10 мас.%), в частности, сополимера этилена с винилацетатом [3-6]. Однако эти способы не обеспечивают

существенного улучшения деформационных свойств.

Для регулирования технологических свойств наполненных полиолефинов используются органические кислоты: стеариновая, олеиновая и итаконовая [4-11]. Введение органических кислот способствует повышению текучести за счет более однородного распределения наполнителя, но при этом эластичность композиции остается низкой, близкой к уровню немодифицированной системы [12].

Одновременное использование стеариновой кислоты с другими технологическими добавками, в частности стеаратом кальция, хорошо известно для композиций на основе поливинилхлорида [13, 14], но практически не используется для наполненных полиэтиленовых композиций.

Установлено, что в отдельности стеариновая кислота и стеарат кальция приводят к снижению относительного удлинения композиций ПЭВД : мел (50 мас. %). Однако при вводе (3%) их смеси обнаружен эффект резкого увеличения относительного удлинения как для композиции с СЭВА-113, так и без него. Относительное удлинение композиции ПЭ-108 с 10% СЭВА-113 возрастает от

40 до 280 % (в 7 раз) а для композиции на основе индивидуального ПЭ-108 от 32 до 125% (в 4 раза) [7]. Одной из возможных причин влияния смеси стеарат кальция – стеариновая кислота на деформационные свойства наполненных композиций может быть связано с уменьшением степени кристалличности (аморфизации ПЭ) и разупорядочением кристаллической структуры ПЭ, что подтверждается данными ДСК.

Кроме того, в данной работе была исследована возможность замены ПЭ-108 (158) на вторичный полиэтилен низкой плотности (ВПЭ). ВПЭ, благодаря меньшей себестоимости, более привлекателен для изготовления наполненных малоответственных изделий по сравнению с ПЭ-108. Однако свойства композиций будут существенно различаться в зависимости от качества полимерного сырья. Для десяти различных партий ВПЭ установлена корреляционная связь между значениями показателя текучести расплава (ПТР) и разрывной деформации ВПЭ и наполненных композиций. Для обеспечения необходимого значения относительного удлинения наполненных композиций (не менее 50%) предложено отбирать партии ВПЭ по значениям ПТР (не менее 4 г/10мин)

и относительного удлинения при разрыве (не менее 400%). Интересно отметить, что согласно корреляционному уравнению ПТР модифицированных 3% смеси стеарата кальция и стеариновой кислоты наполненных композиций (50% мела) в 1,2 раза выше, чем для не наполненного вторичного полиэтилена. Предстояло выяснить, оказывают ли влияние модифицирующие добавки на реологические и технологические свойства наполненных композиций. С этой целью проведена опытно-промышленная проверка перерабатываемости композиций в условиях Политехнического университета г. Кемниц (Германия) на двухшнековом экструдере (компаундере) фирмы «WEMEX».

Установлено, что введение 3% смеси модифицирующих добавок приводит к заметному снижению вязкости расплава при 150°C в 2,5 -1,5 раза в зависимости от скорости сдвига, потребляемой электроэнергии (тока на валу двигателя) в 1,7 раза, температуры расплава, и давления в головке (таблица 1). Значение ПТР возрастает почти в 2 раза, а относительное удлинение увеличивается в 4- 6 раз.

Таблица 1. Свойства композиций вторичный ПЭ – мел (50%)

Композиция	ПТР, 175°C, 7,5 кг	Вязкость, Па·с, 150°C	Ток на валу двигателя, А n = 300 мин <sup>-1</sup>	Давление в головке экструдера, бар.	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
Исходная	5,9	2000	39	44	8,8	25
Модифицированная	9,7	1000	21	24	7,0	150

### Список литературы

1. Функциональные наполнители для пластмасс. Под ред. Ксантос, пер. с англ. под ред. Кулезнева В. М. СПб.: « Научные основы и технологии», 2010. – 462 с.
2. Cornelia Vasile. Handboool of polyolefins . – New York: Marcell Dekker, Ink. – 2000
3. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Киев: Наукова думка, 1980. – 264 с.
4. Толстая С. Н., Шабанова С. А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. – М.: Химия, 1976. – 176 с.
5. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов . Л.: Химия, 1980. – 152 с.
6. Нейман М. И., Эдельман Л. И., Моргулис М. Л. Поверхностное модифицирование наполнителей стройпластмасс. Наполнители полимерных материалов: материалы семинара. – М.: Общество «Знание» РСФСР / Московский Дом научно-технической пропаганды имени Ф. Э. Дзержинского, 1977. – С. 54 – 60
7. Лямкин Д. И., Рудаков Г.Ф., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А., Дудочкина Е.А., Воронцов

А.М., Деглеф Хегебарт // Патент России № 2014112299/04, 01.04.2014

8. Pukanzsky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future // European polymer journal. – 2005. № 4. – pp 645 – 662

9. Madsen N. B. Modification and characterization of the interface in polymer/inorganic composites // Riso National Laboratory, Roskild, Denmark. – 1999

10. Papirer E., Schultz J., Turchi C. Surface properties of a calcium carbonate filled treated with stearic acid // European Polymer Journal. – 1984. Volume 20. № 12.– pp 1155 – 1158

11. Fekete E., Pucanszky B., Toth A., Bertoti I. Surface modification and characterization of particulate mineral fillers // Journal of Colloid and Interface Science. – 1990. Volume 135. № 1.– pp 200 – 208

12. Wypych G. Handbook of fillers . – Toronto – New York: Plastics Design Library.– 2000

13. Нифталиев С. И., Лыгина Л. В., Перегудов Ю. С., Прокофьева Л. А. Исследование реологических свойств композиций на основе ПВХ // Вестник ВГУИТ. – 2014. №2. – С. 132 – 134

14. Саммерс Дж., Уилки Ч., Даниэлс Ч. ПВХ (поливинилхлорид). – СПб.: Профессия, 2006. – 728 с.

УДК: 678.742.2:539.4

Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Рудаков Г.Ф., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А.

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И СПОСОБА ВВОДА МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Дудочкина Екатерина Александровна, аспирант кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений; e-mail: [kate-da@mail.ru](mailto:kate-da@mail.ru);

Лямкин Дмитрий Иванович, к.т.н., доцент кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений;

Рудаков Геннадий Федорович, старший преподаватель кафедры химической технологии органических соединений азота;

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Жемерикин Александр Николаевич, к.т.н., директор

Черкашин Павел Александрович, главный технолог

ООО «Полимерформация», Москва, Россия

*Исследование высоконаполненных полимерных композиций на основе полиолефинов является актуальной задачей современной науки и техники. В настоящей работе исследовано влияние концентрации и способа ввода стеарата кальция и стеариновой кислоты на механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций*

**Ключевые слова:** полиолефины, высоконаполненные композиции, модифицирование, механические свойства.

## INFLUENCE OF CONCENTRATION AND MODIFIERS INTRODUCTION METHOD ON HIGH-FILLED POLYOLEFIN COMPOUND STRUCTURE -MECHANICAL PROPERTIES

Dudochkina E.A., Lyamkin D.I., Rudakov G.F., Jemerikin A.N.,\* Cherkashin P.A.\*

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

\* Polimerformacia joint stock Company, Moscow, Russia

*Study of high-filled compound on base of polyolefin is actual problem of modern science and technics. In this paper we investigated the effect of calcium stearate and stearic acid concentration and enter way on high-filled polyolefin compounds mechanical properties*

**Keywords:** polyolefin, high-filled compounds, modification, mechanical properties.

Использование высоконаполненных полиолефиновых композиций (50 – 60 мас. % наполнителя) сдерживается низкими механическими и, прежде всего, деформационными свойствами (10 – 30%) и повышенной хрупкостью [1 – 4]. Для практики прочность композиций должна быть не менее 5 МПа, и относительное удлинение при разрыве не менее 50%.

При определенном соотношении смеси модифицирующих добавок стеарата кальция (CaSt<sub>2</sub>) и стеариновой кислоты (St) наблюдается резкое увеличение относительного удлинения композиций ПЭВД : мел (50 мас. %) с 20 – 30% до 100 – 300% [5].

Предстояло выяснить влияние концентрации модификаторов с целью возможного уменьшения их общего содержания в системе. Использовали две марки мела: крупного М-60 (средний размер частиц 5 – 10 мкм) и мелкого (2,7 мкм). В качестве полимерной основы использовали ПЭВД-108 и вторичный полиэтилен ПЭ-158, модифицированный сополимером этилена с винилацетатом СЭВА-113 (10 мас. %).

Установлено, что с увеличением содержания смеси модифицирующих добавок прочность

композиций с 50% мела уменьшается, а относительное удлинение проходит через максимум. Для мела М-60 максимум располагается в области 1,5 – 2,5%. Для мела с меньшим размером частиц 2,7 мкм и большей удельной поверхностью максимум сдвинут в сторону больших содержаний модификатора (3 – 4%). Это подтверждает, что эффект увеличения относительного удлинения связан с модификацией поверхности мела [6 – 10]. Увеличение деформации на левой ветви кривых связано с модификацией комплексом поверхности мела. Максимум соответствует полному покрытию поверхности мела комплексом. Уменьшение деформации композиции с ростом содержания модификатора связано с тем, что избыточное содержание комплекса располагается в матрице ПЭ, снижая его относительное удлинение.

Установлено также, что эффективность модификации зависит от способа ввода добавок. При вводе механической смеси компонентов наилучшие свойства наблюдаются при вводе в расплав ПЭ, а при использовании их сплава относительное удлинение достигает максимального значения (120%) и не зависит от способа ввода (таблица 1).

Таблица 1. Влияние порядка ввода 3% модифицирующих добавок на механические свойства композиции ПЭ-108 (50% Мел)

Способ ввода добавок		ПТР, 175°С, 7,5 кг	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
без добавок		5,0	7,9	32
Смесь добавок	в Мел	10,6	6,7	63
	в расплав композиции ПЭ + Мел	9,7	7,4	70
	в расплав ПЭ, а затем Мел	10,6	7,1	114
Сплав добавок	в Мел	10,7	7,4	117
	в расплав композиции ПЭ + Мел	10,5	7,3	123
	в расплав ПЭ, а затем Мел	10,6	7,2	116
Ввод добавок через 20% концентрат в ПЭ-108		10,5	6,7	102

Значения относительного удлинения при введении смеси добавок в расплав ПЭ и сплава добавок практически совпадают. Это означает, что для обеспечения максимального эффекта необходимо предварительное взаимодействие стеарата кальция и стеариновой кислоты. Расплав ПЭ служит средой для их взаимодействия. По данным методов ДСК и ИК спектроскопии установлено, что при взаимодействии стеарата кальция и стеариновой кислоты образуется комплекс с индивидуальной температурой плавления.

Кроме того, исследовано влияние способа ввода модификатора в композицию. Установлено, что при вводе модификатора в виде 20% концентрата в ПЭ для обеспечения максимального эффекта необходимо определенное время проработки композиции необходимое для диффузии комплекса на поверхность мела.

#### Список литературы

1. Функциональные наполнители для пластмасс. Под ред. Ксантос, пер. с англ. под ред. Кулезнева В. М. СПб.: « Научные основы и технологии», 2010. – 462 с.
2. Cornelia Vasile. Handbook of polyolefins . – New York: Marcell Dekker, Ink. – 2000
3. Wypych G. Handbook of fillers . – Toronto – New York: Plastics Design Library.– 2000
4. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Киев: Наукова думка, 1980. – 264 с.
5. Лямкин Д. И., Рудаков Г.Ф., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А., Дудочкина Е.А., Воронцов А.М., Детлеф Хегебарт // Патент России № 2014112299/04, 01.04.2014
6. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов . Л.: Химия, 1980. – 152 с.
7. Pukanzsky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future // European polymer journal. – 2005. № 4. – pp 645 – 662
8. Madsen N. B. Modification and characterization of the interface in polymer/inorganic composites // Riso National Laboratory, Roskild, Denmark. – 1999
9. Papirer E., Schultz J., Turchi C. Surface properties of a calcium carbonate filled treated with stearic acid // European Polymer Journal. – 1984. Volume 20. № 12.– pp 1155 – 1158
10. Fekete E., Pucanzky B., Toth A., Bertoti I. Surface modification and characterization of particulate mineral fillers // Journal of Colloid and Interface Science. – 1990. Volume 135. № 1.– pp 200 – 208

УДК 662.311.1

Илларионов А.А., Егоршев В.Ю.

**ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУРЫ БОРСОДЕРЖАЩЕГО ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА****Илларионов Артем Андреевич**, студент V курса кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва**Егоршев Вячеслав Юрьевич**, старший преподаватель кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: egorshhev@yahoo.comРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Исследовано горение борсодержащих пиротехнических топлив на основе смеси нитрата калия, перхлората калия и бора с эпокси-идитольным связующим. Показано, что скорость горения системы слабо зависит от содержания бора в интервале от 5 до 10%, в то время как расчетные и экспериментальные температуры горения различаются на 600-1000 °С. Обнаружено, что степень участия бора в реакциях окисления незначительна при низких давлениях, но достигает 100% при 5-15 атм. Показано, что снижение температуры горения состава значительно уменьшает эрозионный разгар соплового блока в модельном ракетном двигателе.*

**Ключевые слова:** борсодержащее топливо, температура горения, скорость горения.

**OPTIMIZATION OF A BORON-CONTAINING PYROTECHNIC PROPELLANT FORMULATION**

Illarionov Artem Andreevich, Egorshhev Viacheslav Yurievich

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

*The combustion of pyrotechnic compositions based on a mixture of boron, potassium perchlorate, potassium nitrate and epoxy-phenol formaldehyde resin has been studied. The burning rates of the compositions have been shown to depend slightly on the boron concentration within the interval of 5-10%, whereas the difference between experimental and calculated combustion temperatures may be as large as 600-1000 °C. The degree of boron involvement in the combustion reaction proves to be insignificant at low pressures, but tends to reach 100% when the pressure increases to 5-15 atm. The decreasing combustion temperature results in a considerable decrease in erosion of the nozzle of a model rocket engine.*

**Keywords:** boron-containing propellant, combustion temperature, burning rate.

**Введение**

Проведенные ранее в РХТУ исследования показали [1], что система на основе смеси нитрата калия и бора с добавкой перхлората калия и отвержденная эпокси-идитольным связующим (ЭИ) обладает относительно высокими скоростями горения (2-3 см/с при 20-30 атм), и может устойчиво гореть при пониженных давлениях в широком диапазоне соотношения компонентов. Смесь В/КNO<sub>3</sub> широко применяется для воспламенения твердых ракетных топлив (ТРТ), в том числе и в условиях вакуума; ее свойства достаточно полно описаны в литературе [2, 3]. Композиции на основе смеси В/КNO<sub>3</sub>, в отличие от обычных твердотопливных составов, обладают следующими отличительными характеристиками: низкой зависимостью скорости горения от давления, высокой скоростью горения при низких давлениях, легкостью поджигания при давлениях ниже атмосферного, малым температурным коэффициентом скорости горения [4]. Идитол (фенолформальдегидная смола) является одним из предпочтительных связующих для пиротехнических составов, в том числе на основе смеси В/КNO<sub>3</sub>, так как показывает наилучшие характеристики горения смеси, а также химическую стабильность в условиях повышенной температуры и влажности [5].

В результате исследований характеристик работы модельного двигателя, содержащего топливную композицию КNO<sub>3</sub>/КClO<sub>4</sub>/ЭИ с 10% бора, выяснилось, что топливный состав обладает довольно высокой температурой продуктов горения, которая наряду с их высокой реакционной способностью приводит к эрозионному разрушению материала сопловой части

двигателя. В настоящей работе производится поиск пути уменьшения эрозионного действия топлива за счет снижения температуры горения состава с сохранением основных баллистических характеристик и технологических приемов изготовления топливных элементов.

**Расчетная часть**

Расчеты температуры горения и скорости истечения продуктов (удельного импульса) для состава КNO<sub>3</sub>/КClO<sub>4</sub>/В/ЭИ при разных соотношениях компонентов проводились с помощью программы термодинамических расчетов REAL [6]. Сравнение полученных расчетных параметров проводилось с параметрами базового состава КNO<sub>3</sub>/КClO<sub>4</sub>/В/ЭИ - 70/10/10/10 (масс. %), разработанного ранее [1]. Было предположено, что основным фактором, влияющим на температуру горения, является содержание бора в составе. Для проверки этого предположения были проведены расчеты для составов, в которых часть бора заменялась на эпокси-идитольное связующее. В расчетах количество окислителей сохранялось неизменным: 70% КNO<sub>3</sub> и 10% КClO<sub>4</sub>, содержание В изменялось от 0% до 10%, а связки ЭИ - от 10% до 20%. Как можно видеть из полученных зависимостей импульса и температуры горения от содержания бора (Рис. 1), при его содержании выше 5 - 6% происходит резкий скачок температуры, но при этом резкого роста импульса не наблюдается.

Таким образом, состав с пониженным содержанием бора (70%КNO<sub>3</sub>/10%КClO<sub>4</sub>/5%В/15%ЭИ) можно рассматривать как более оптимальный в плане баланса

энергетических характеристик (температура и импульс), чем ранее исследованный состав с 10% бора. Температура горения этого состава составляет 1924 К (вместо 2624 К), а импульс при  $P/P_a = 40/1$  – 1517,7 м/с (вместо 1664,6 м/с). Низкотемпературный состав был исследован экспериментально для определения баллистических параметров и характеристик работы в модельном двигателе.

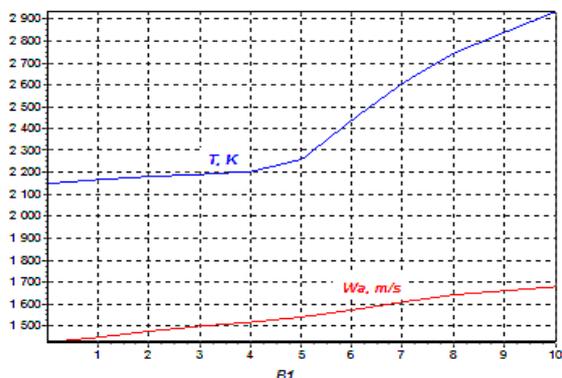


Рис. 1. Зависимость температуры и импульса состава  $KNO_3$  (70%)/ $KClO_4$  (10%)/В (10-0%)/ЭИ (10-20%) от содержания бора.

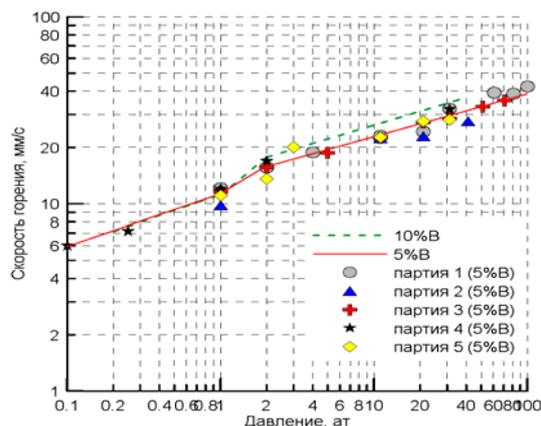


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления для базового состава (10% В) и низкотемпературного состава (5% В).

### Экспериментальная часть

Составы готовились путем смешения компонентов под слоем ацетона с дальнейшей сушкой сначала при комнатной температуре и постоянном перемешивании до испарения ацетона, а затем – при 60°C в вакуумном шкафу. Размер частиц окислителей был менее 50 мкм, а аморфного бора – менее 1 мкм. Эпоксидитольное связующее вводилось в состав на стадии смешения в виде ацетонового раствора. Эксперименты по измерению скорости и температуры горения проводились в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1,5 литра в интервале давлений от 1-100 атм, а также в вакуумной камере объемом 40 л при остаточном давлении до 0,1 атм. Измерение температуры при горении исследуемых смесей проводилось с помощью вольфрам-рениевых микротермопар с толщиной прокатанной части ~20 мкм. Сигнал от термопары подавался на цифровой осциллограф PICO ADC-212, подключенному к компьютеру. Заряды для исследования готовились прессованием порошкообразного состава в шашки диаметром 7 мм и

высотой 6,5-7 мм. Шашки бронировались по боковой поверхности предварительно размягченными трубками из поливинилхлорида внутренним диаметром 6 мм. Поджигание зарядов производилось нихромовой спиралью. Скорость горения заряда фиксировалась с помощью высокоскоростной камеры FASTCAM SA3 60К.

Температура корпуса двигателя измерялась с помощью 20-микронной Г-образной вольфрам-рениевой термопары. Термоспай микротермопары плотно закреплялся к корпусу двигателя в районе основания сопла.

### Результаты и обсуждение

Одной из задач данной работы было снижение эрозионного действия топлива за счет снижения температуры горения состава с сохранением основных баллистических характеристик топливных элементов. Как следует из Рис. 2, показывающего зависимость скорости горения от давления для составов с различным содержанием бора, в области повышенных давлений скорость горения топлива с 5% бора немного меньше по сравнению с топливом, содержащим 10%В, а при давлениях ниже атмосферного – остается практически такой же. Зависимости скорости горения от давления для обоих составов показывают излом при давлении 1-2 атм с увеличением скорости. На участке 2-100 атм закон горения для состава с 5% бора имеет вид:  $U$  (мм/с) =  $13,5 \cdot P^{0,23}$ , а для состава с 10% бора -  $U$  (мм/с) =  $14,9 \cdot P^{0,25}$ . Следует отметить, что близкий закон горения был ранее получен в работе [4] для смеси  $77,5\%KNO_3 + 17\%B$  с 5,5% полиэфирного связующего в диапазоне 5-35 атм:  $U$  (см/с) =  $1,63 \cdot P^{0,20}$ . Проведенные термопарные измерения при горении смесей с 5 и 10% бора показали интересные результаты: если при низких давлениях максимальные температуры горения различаются очень слабо (~100°C), то при давлении 15 атм эта разница весьма существенна и составляет 630-1040°C (Рис. 3).

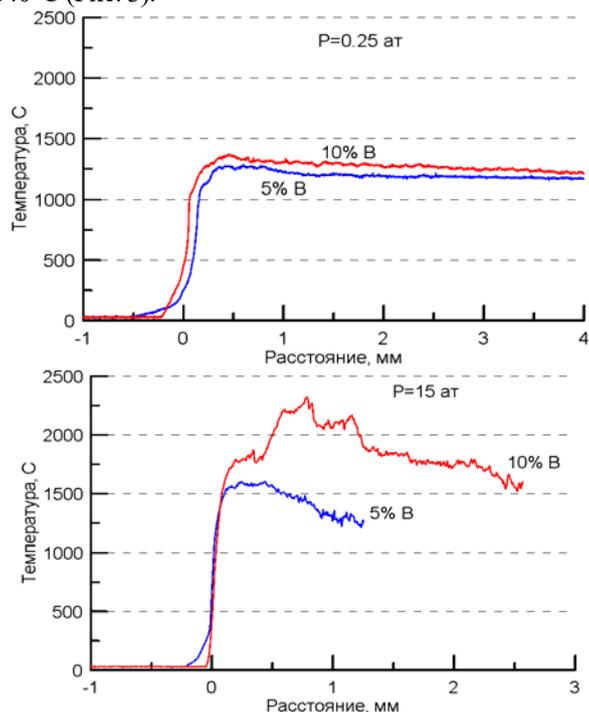


Рис. 3. Сравнение температурных профилей при горении составов при давлении 0,25 ат (А) и 15 ат (Б)

Полученные результаты позволяют говорить о том, что бор при низких давлениях не реагирует (или реагирует лишь частично) в зоне пламени вблизи поверхности горения (до 4-5 мм). Реакция окисления бора начинает происходить при повышении внешнего давления, причем расчетная температура горения состава с 5% бора достигается уже при 5 атм, а для состава с 10% бора – при более высоких давлениях (Рис. 4).

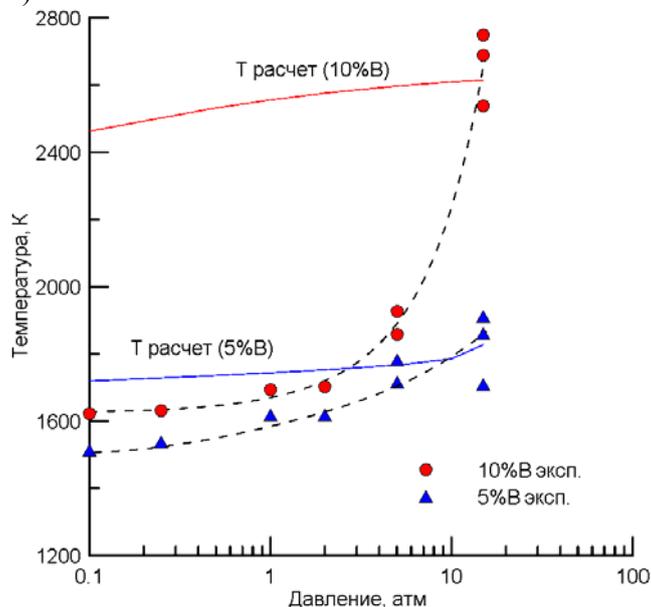


Рис. 4. Зависимость экспериментальной и расчетной температуры горения от давления для базового состава (10%В) и низкотемпературного состава (5%В).

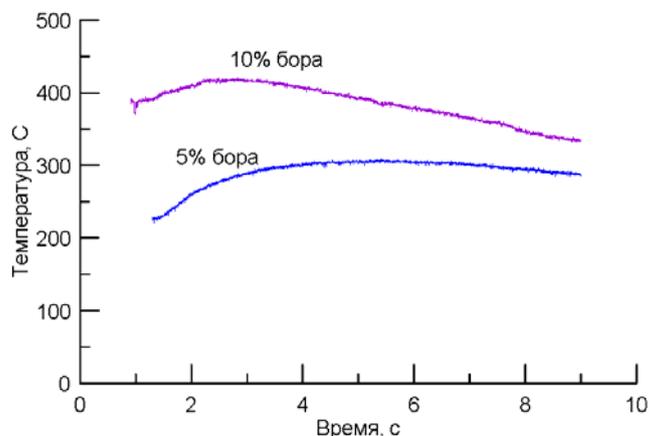


Рис. 5. Сравнение температуры соплового блока двигателя, снаряженного двумя видами топлива.

Снижение температуры горения состава при уменьшении содержания бора приводит к меньшему нагреву внешней стенки соплового блока (Рис. 5), а также к снижению эрозионного действия топлива на поверхность сопла микродвигателя, изготовленного из жаростойкой стали (Рис. 6).

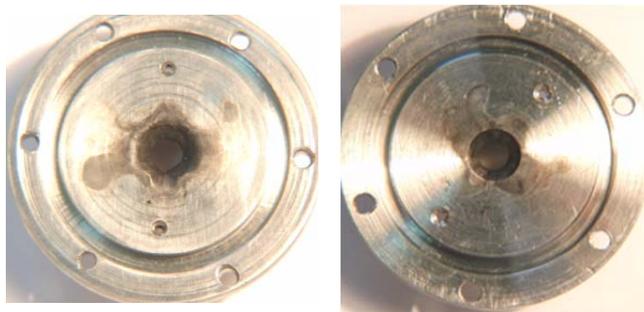


Рис. 6 Температурная эрозия внутренней части стального сопла при работе двигателя с высокотемпературным (А) и низкотемпературным (Б) составами.

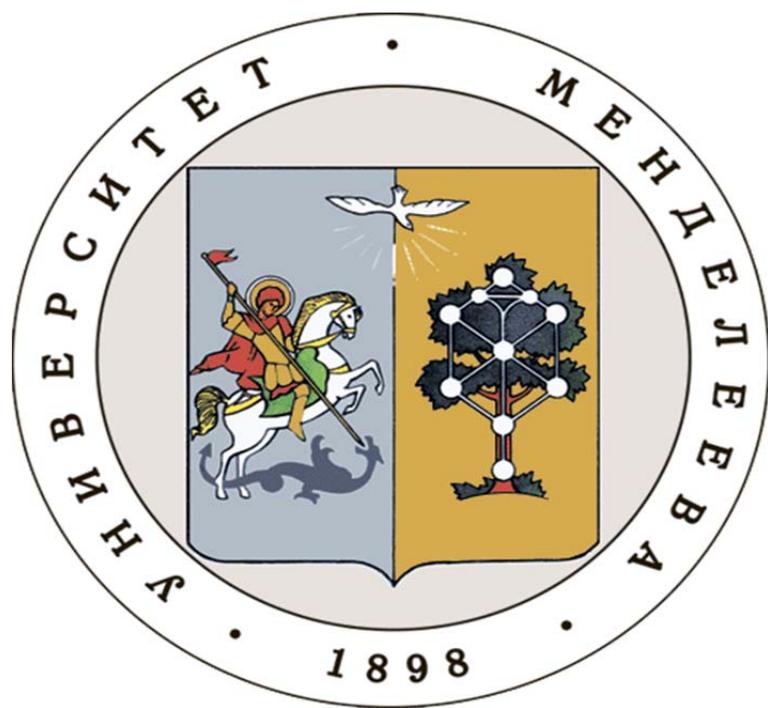
### Выводы

Проведенные исследования показали, что уменьшение количества бора с 10 до 5% в композиции со смесевым окислителем (нитратом и перхлоратом калия) не приводит к значительному уменьшению скорости горения, но сопровождается сильным уменьшением температуры горения топлива. Термопарные измерения при горении топливных составов указывают на низкую степень участия бора в горении при пониженных давлениях и практически полное его окисление при повышении внешнего давления до 5-15 атм. Использование низкотемпературного топлива с 5% бора позволило практически полностью подавить эрозию внутренней стенки стального сопла модельного двигателя.

### Литература

1. Синдицкий В.П. Егоршев В.Ю., Серушкин В.В., Колесов В.И. и др. Экспериментальные исследования по созданию перспективных топлив и топливных элементов для матричных реактивных микродвигателей: Отчет РХТУ им. Д.И. Менделеева по СЧ НИР «Нота-Х», 2015. – 177 с.
2. Kubota N. Propellants and Explosives. Thermochemical Aspects of Combustion. 3<sup>rd</sup> Edition, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2007. 560 p.
3. Вспомогательные системы ракетно-космической техники /Пер. с англ./ Под ред. Тишунина И.В., М.: Мир, 1970.
4. Kuna M., Peretz A., and Manheimer-Timnat Y. Performance Prediction of BPN Pyrogen-Type Igniters for Rocket Motors // Journal of Spacecraft and Rockets. 1977. Vol. 14, № 4. P. 202-206.
5. Barisin D. The Influence of the Various Types of Binder on the Burning Characteristics of the Magnesium-, Boron-, and Aluminum-Based Igniters // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1994. Vol. 19. P. 127-132.
6. Belov G.B. Thermodynamic Analysis of Combustion Products at High Temperature and Pressure // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1998. Vol. 23. P. 86-89.

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

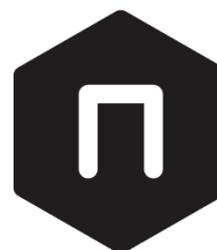
**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**



**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



**Федерального государственного  
учреждения культуры "Политехнический  
музей"**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXI**

**№ 13 (194) 2017**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9