

ISSN 2410-6593

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

4

2018

ТОМ
XIII

finechemtech.mirea.ru

Главный редактор:

Проф. А.К. Фролкова

Заместитель главного редактора:

Проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:

Чл.-корр. НАН РК З.С. Абишева (Казахстан)

Проф. С.П. Веревкин (Германия)

Проф. Д.В. Дробот (Россия)

Чл.-корр. К.Ю. Жижин (Россия)

Чл.-корр. РАН В.К. Иванов (Россия)

Проф. И.В. Иванов (Россия)

Проф. К.А. Кардона (Колумбия)

Чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Россия)

Проф. В.Ф. Корнюшко (Россия)

Проф. Э.Т. Крутько (Беларусь)

Акад. РАН А.И. Мирошников (Россия)

Проф. Ю.П. Мирошников (Россия)

Акад. РАН А.М. Музафаров (Россия)

Акад. РАН И.А. Новаков (Россия)

Чл.-корр. РАН А.Н. Озерин (Россия)

Проф. Т. Пакканен (Финляндия)

Проф. А. Помбейро (Португалия)

Чл.-корр. РАН Д.В. Пышный (Россия)

Акад. РАН А.С. Сигов (Россия)

Проф. В.А. Тверской (Россия)

Проф. А.М. Тойкка (Россия)

Проф. А. Трохимчук (Польша)

Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия)

Акад. РАН В.И. Швец (Россия)

Ответственный секретарь:

Доц. О.В. Есипова

Редакция:

Проф. Т.М. Буслаева

Проф. А.В. Марков

Л.Г. Семерня

Г.Д. Середина

Адрес редакции:

119571, г. Москва,

пр. Вернадского, 86, оф. Л-119

тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Учредитель и издатель:

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»

Издается с февраля 2006 года

(прежнее название «Вестник МИТХТ»).

Выходит один раз в два месяца.

Editor-in-Chief:

Prof. A.K. Frolkova

Deputy Editor-in-Chief:

Prof. V.V. Fomichev

Editorial Board:

Corr. Member of NAS RK Z.S. Abisheva (Kazakhstan)

Prof. S.P. Verevkin (Germany)

Prof. D.V. Drobot (Russia)

Corr. Member of RAS K.Yu. Zhizhin (Russia)

Corr. Member of RAS V.K. Ivanov (Russia)

Prof. I.V. Ivanov (Russia)

Prof. C.A. Cardona (Columbia)

Corr. Member of RAS O.I. Koifman (Russia)

Prof. V.F. Korniyushko (Russia)

Prof. E.T. Krut'ko (Belarus)

Acad. of RAS A.I. Miroshnikov (Russia)

Prof. Yu.P. Miroshnikov (Russia)

Acad. of RAS A.M. Muzafarov (Russia)

Acad. of RAS I.A. Novakov (Russia)

Corr. Member of RAS A.N. Ozerin (Russia)

Prof. T. Pakkanen (Finland)

Prof. A. Pombeiro (Portugal)

Corr. Member of RAS D.V. Pyshny (Russia)

Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia)

Prof. V.A. Tverskoy (Russia)

Prof. A.M. Toikka (Russia)

Prof. A. Trochimczuk (Poland)

Acad. of RAS A.Yu. Tsivadze (Russia)

Acad. of RAS V.I. Shvets (Russia)

Executive Editor:

O.V. Esipova

Editorial:

Prof. T.M. Buslaeva

Prof. A.V. Markov

L.G. Semernya

G.D. Seredina

Address:

Vernadskogo pr., 86,

Moscow, 119571 Russia

phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Founder and Publisher:

Federal State Budget
Educational Institution
of Higher Education

«MIREA – Russian Technological University»

Published from February 2006

(former name is «Vestnik MITHT»)

six times per year.

СОДЕРЖАНИЕ

Аналитические методы в химии и химической технологии

*Мартынов Л.Ю., Лопатухин Е.В., Астафьев А.А.,
Шахов А.М., Надточенко В.А., Зайцев Н.К.*
 Амперометрическое определение перренат-анола
на микрогранице между двумя несмешивающимися
растворами электролитов (статья на английском
языке)

Теоретические основы химической технологии

*Торо Л.А., Кардона К.А., Писаренко Ю.А.,
Фролова А.В.*
 Метод конечных элементов (МКЭ): применение
к механике сплошной среды и теплопередаче
(статья на английском языке)

*Трегер Ю.А., Морозов К.А., Дасаева Г.С.,
Фролова А.К.*
 Хлоропреновый каучук: применение и получение

Химия и технология органических веществ

*Кирилин А.Д., Белова Л.О., Кирилина Н.И.,
Петроградский А.В., Шембель Н.Л.*
 Особенности взаимодействия изоцианатов
с производными гидразина

*Фролов А.С., Курганова Е.А., Яркина Е.М.,
Лебедева Н.В., Кошель Г.Н., Каленова А.С.*
 Интенсификация процесса жидкофазного
окисления циклогексана

Химия и технология неорганических материалов

*Затока А.Е., Дробот Д.В., Мерчев С.П.,
Невежин С.В., Герасимов А.С., Ронжин Д.А.*
 Влияние технологических параметров лазерной
наплавки на свойства композитов NiCrBSiC-WC

CONTENTS

Analytical Methods in Chemistry and Chemical Technology

- Martynov L. Yu., Lopatukhin E. V., Astafyev A. A.,
Shakhov A. M., Nadtochenko V. A., Zaitsev N. K.*
 5 Amperometric determination of perrenate anion
using a microscopic interfaces between two
immiscible electrolyte solutions

Theoretical Bases of Chemical Technology

- Toro L. A., Cardona C. A., Pisarenko Yu. A.,
Frolkova A. V.*
 17 The finite element method (FEM): An application
to fluid mechanics and heat transfer
- Treger Yu. A., Morozov K. A., Dasaeva G. S.,
Frolkova A. K.*
 26 Chloroprene rubber: Application and production

Chemistry and Technology of Organic Substances

- Kirilin A. D., Belova L. O., Kirilina N. I.,
Petrogradsky A. V., Shembel N. L.*
 39 Peculiarities of isocyanates interaction
with hydrazin derivatives
- Frolov A. S., Kurganova E. A., Yarkina E. M.,
Lebedeva N. V., Koshel G. N., Kalenova A. S.*
 50 Intensification of the cyclohexane liquid-phase
oxidation process

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

- Zatoka A. E., Drobot D. V., Merchev S. P.,
Nevezhyn S. V., Gerasimov A. S., Ronzhin D. A.*
 58 Investigation of the influence of technological
parameters of laser surfacing on the properties
of NiCrBSiC-WC composites

**Синтез и переработка полимеров
и композитов на их основе**

*Гомзяк В.И., Пучков А.А., Артамонова Н.Е.,
Поляков Д.К., Симакова Г.А., Грицкова И.А.,
Чвалун С.Н.*

Физико-химические свойства биоразлагаемого
сверхразветвленного полиэфирполиола
на основе 2,2-бис(метил)пропионовой кислоты

**Математические методы
и информационные системы
в химической технологии**

*Колыбанов К.Ю., Кузин Р.Е., Писаненко С.С.,
Таиров Т.Н.*

Информационная система типовой испытательной
лаборатории радиационного контроля

**Памяти профессора
Леонида Антоновича Серафимова**

**Synthesis and Processing of Polymers
and Polymeric Composites**

*Gomzyak V.I., Puchkov A.A., Artamonova N.E.,
Polyakov D.K., Simakova G.A., Gritskova I.A.,
Chvalun S.N.*

Physico-chemical properties of biodegradable
hyperbranched polyester polyol based
on 2,2-bis(methyl)propionic acid

**Mathematics Methods and Information
Systems in Chemical Technology**

*Kolybanov K.Yu., Kuzin R.E., Pisanenko S.S.,
Tairov T.N.*

Information system of a typical testing laboratory
for radiation control

**In memory of the Professor
Leonid A. Serafimov**

67

74

81

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF PERRHENATE ANION
USING A MICROSCOPIC INTERFACES BETWEEN TWO IMMISCIBLE
ELECTROLYTE SOLUTIONS

**L.Yu. Martynov^{1,@}, E.V. Lopatukhin¹, A.A. Astafyev², A.M. Shakhov²,
V.A. Nadtochenko², N.K. Zaitsev¹**

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia

²Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

@Corresponding author e-mail: l.y.martynov@gmail.com

Voltammetric responses associated with the simple reaction of perrhenate anions transfer across polarized micro-interfaces between two immiscible electrolyte solutions (micro-ITIES) was investigated, and their sensing applications were demonstrated. The micro-ITIES array was formed at polyethylene terephthalate membranes containing a 196 microhole array of radius $10.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$ using a femtosecond laser. The characteristics of perrhenate ions transfer at the water/2-nitrophenyloctyl ether interface were first investigated using cyclic voltammetry (CV). CV was used in the estimation of some of the perrhenate anions thermodynamic parameters, such as the formal transfer potential and the Gibbs transfer energy. The technique of alternating current stripping voltammetry (ACSV) was also utilized to improve the sensitivity of the perrhenate anion detection. Under optimized pre-concentration and detection conditions, a limit of detection of $0.3 \mu\text{M}$ with a wide linear dynamic range extending from 1.0 to $100 \mu\text{M}$ was achieved. The effect of various potential interfering anions on the perrhenate sensor was also investigated and an excellent selectivity over SCN^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} and CH_3COO^- ions was also achieved. This enabled quantitative measurements of rhenium in some mineral raw samples and the data was also validated by comparing with inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.

Keywords: perrhenate ion, water/2-nitrophenyloctyl ether interface, micro-ITIES, ion transfer reaction, femtosecond laser, stripping voltammetry.

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-4-5-16

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРРЕНАТ-АНИОНА
НА МИКРОГРАНИЦЕ МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ
РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Л.Ю. Мартынов^{1,@}, Е.В. Лопатухин¹, А.А. Астафьев², А.М. Шахов²,
В.А. Надточенко², Н.К. Зайцев¹**

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

²Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва 119991, Russia

@Автор для переписки, e-mail: l.y.martynov@gmail.com

Настоящая работа посвящена изучению простого ионного переноса перренат-иона через поляризуемую микрограницу раздела фаз двух несмешивающихся растворов электролитов (микро-ГРДНРЭ) и применению данного явления для аналитического определения рения. Для создания системы с микро-ГРДНРЭ изготовлена микроперфорированная полимерная мембрана из полиэтилентерефталата, в которой с помощью фемтосекундного лазера проделан массив из 196 микроотверстий диаметром 10 ± 0.1 мкм. С использованием данной системы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) впервые исследованы первичные характеристики переноса перренат-иона на микрогранице раздела фаз вода/2-нитрофенилоктиловый эфир и определены термодинамические параметры переноса, такие, как формальный потенциал ионного переноса, энергия Гиббса и межфазный коэффициент распределения. Для повышения чувствительности обнаружения перренат-иона применяли также технику инверсионной вольтамперометрии (ИВА). При оптимизированных условиях электрохимического концентрирования и обнаружения достигнут предел обнаружения перренат-иона, равный 0.3 мкМ, с широким линейным динамическим диапазоном от 1.0 до 100 мкМ. Изучено влияние мешающих ионов на электрохимический отклик перренат-иона, и достигнута отличная селективность по отношению к анионам SCN^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} и CH_3CO_2^- . Это позволило провести количественное определение рения в некоторых образцах минерального сырья и сравнить полученные данные с результатами, полученными методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Ключевые слова: перренат-ион, вода/2-нитрофенилоктиловый эфир, микро-ГРДНРЭ, реакция ионного переноса, фемтосекундный лазер, инверсионная вольтамперометрия.

1. Introduction

The analysis of various species of rhenium is of great importance due to its unique physicochemical properties and wide application in various fields of chemical, aerospace and nuclear industries [1, 2]. In particular, due to high refractoriness, mechanical strength and chemical inertness, rhenium is a valuable material for the manufacture of steels and alloys for turbines of jet engines, high-temperature thermocouples and components of electronic contacts and electromagnets. In addition, rhenium has proven itself in the production of rhenium-platinum catalysts used in petroleum reforming for the production of high-octane hydrocarbons, which are used in the production of lead-free gasoline [3]. The estimated value of rhenium consumed in 2017, was about \$ 80 million [4].

Rhenium is a rare element: its content in the Earth's crust is about 7×10^{-8} % by weight [5]. The most important raw sources of rhenium are sulfide (molybdenum and copper) and carbonaceous (uranium) concentrates. Minerals of rhenium themselves are extremely rare in nature.

There was a requirement of extraction of rhenium from secondary raw materials, industrial waters and plants due to its high cost and small content in natural materials [6]. Both analyzed natural and technogenic rhenium-containing raw materials have a complex and diverse composition. The content of rhenium in rhenium-containing raw materials varies in a wide range of concentrations – from 10^{-7} to tens of weight percent. This leads to the creation and improvement of methods for its analytical control in different materials [7].

In modern analytical practice, methods such as inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

(ICP AES) [8], inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS) [9], X-ray fluorescence analysis [10] and spectrophotometric methods [11] are used for direct determination of rhenium in the aqueous phase. Although these methods provide reliable, accurate and reproducible analysis, their sensitivity is not sufficient for direct determination of rhenium due to low element contents in the analyzed objects and the interfering effect of matrix components. Moreover, implementation of these methods requires expensive equipment, as well as collection and transportation of environmental samples for laboratory analysis.

Electrochemical methods take a significant place in the analytical chemistry of rhenium due to the high speed and accuracy of the analysis, the possibility of miniaturization, as well as high sensitivity and selectivity. In particular, direct voltammetric determination of rhenium based on measurement of diffusion waves of the recovery of perrhenate ions and indirect determination using different types of mercury-film and carbon electrodes in conjunction with linear sweep or stripping voltammetry are reported [12–14]. For instance, the adsorptive accumulation of rhenium in the form of a rhenium oxide film of low solubility onto a polyethylene-impregnated graphite electrode followed by the oxidation of the adsorbed species using square-wave voltammetry was developed for Re(VII) ion analysis with a detection limit of 0.8 nM. Nevertheless, the selectivity of the voltammetric analysis of rhenium is rather low due to the interfering effect of metal ions (Mo, W, Cu, Ag, Au ions) occupying a higher position on the scale of standard potentials than the perrhenate ion.

An alternative to solid-electrode-based voltammetry for rhenium analysis is the transfer reaction at a polarized interface between two immiscible electrolyte solutions (ITIES) [15]. The ITIES method is based on reversible ion transfer across a polarized liquid-gel interface upon application of a potential difference. Ion transfer from one phase to another gives rise to a current that can be monitored. On this basis, a sensitive and selective platform is realized for amperometric sensing of various inorganic ions in aqueous solutions, as well as organic compounds that do not decompose into ions [16]. For a long time, the analytical use of the ITIES method with a large liquid interface was mainly due to mechanical instability and uncompensated ohmic losses due to the strong resistivity of the organic phase. The solution to this problem was the approach demonstrated by Campbell and Girault [17] based on the use of the micro-liquid/gel interface supported on a microporous polymeric membrane. The use of microporous polymeric membrane-supported ITIES made it possible to significantly simplify the experimental design of the method and served as the basis for creating new platforms for arrays of micro-interfaces for portable sensors [18–20].

In this paper, the reaction of simple transfer of perrhenate ions at the water/2-nitrophenyloctyl ether (2-NPOE) micro-interface array was investigated. The approach to interface miniaturization used in this study is based on microfabricated porous polyethylene terephthalate (PET) membranes prepared by femtosecond laser-etching processes. The characteristics of perrhenate ion transfer reaction were studied using cyclic voltammetry (CV) and alternating current stripping voltammetry (ACSV). The thermodynamic parameters for the perrhenate ion transfer are discussed. The effect of interfering ions on the obtained analytical perrhenate signal is also estimated. Stripping analysis at the micro-liquid/liquid interface arrays is suitable for the detection of analytes in rhenium containing alloys and mineral raw materials.

2. Experimental

2.1. Reagents

2-Nitrophenyloctyl ester (2-NPOE, Sigma-Aldrich), tetradodecylammonium tetrakis(4-chlorophenyl)borate (TDATpCIPB, Fluka), magnesium sulfate (MgSO_4 , Chimmed Co.), tetramethylammonium chloride (TMACl, Sigma-Aldrich), polyvinylchloride (PVC, high molecular weight, BSK Co.), potassium perrhenate (KReO_4 , Sigma-Aldrich), sodium hydroxide (NaOH , Sigma-Aldrich), sodium molybdate ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics), sodium tungstate ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics), rhenium (Re, Sigma-Aldrich), sulfuric acid (H_2SO_4 , Acros Organics), hydrogen peroxide solution (30% H_2O_2 , Sigma-Aldrich) were all used as received. All aqueous solutions were prepared using bidistilled water.

2.2. Fabrication of microhole array-liquid/liquid interface

A 196 (14×14) microhole array was created by drilling a polyethylene terephthalate film (PET, 10 μm thick, from Vladipor LTD, Russia) using the previously reported method [17] with a modification: the micromachining of the hole was performed using nonlinear ultrafast laser photoablation processing by a femtosecond Ti:Sapphire laser. Compared with other machining techniques, this method provides an advantage of localized, precise and reproducible material processing [21]. Femtosecond laser pulses at 790 nm were amplified in a four-pass laser amplifier up to 2 μJ energy and coupled to the Olympus IX71 optical microscope. Pulses were focused into a 2 μm focal spot by an objective lens (Newport M-10 $\times$ 0.25NA). Cylindrical holes were drilled in a film using a programmed circular movement performed by a 2D piezo-stage (NT MDT) with a 100 nm step, at each step the film was processed with a single pulse. The average radius of each microhole was determined as around 10 μm both for the entrance and exit side, while the average centre-to-centre distance between two neighboring microholes in the 196 microhole array (approximately 100 μm) is at least 10 times larger than that of each microhole radii (Fig 1).

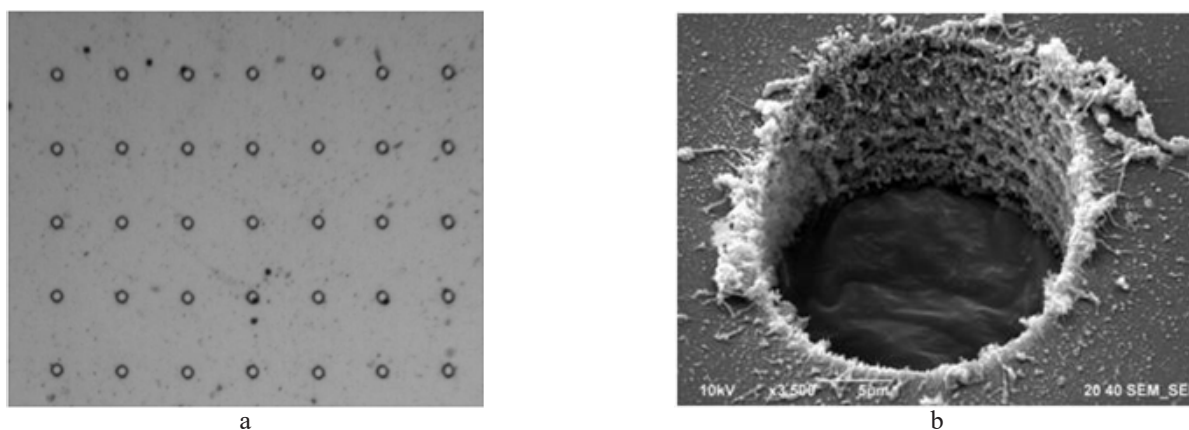


Fig. 1. Scanning electron micrographs of microperforated PET membrane (a) and representative image of 20 μm single microhole (b).

Twenty microliters of the organic solution composed of 5% PVC and 10 mM TDATpCIPB dissolved in 2-NPOE were casted onto the laser-machined PET film over the micro-hole array region at a 80 °C and kept for a minimum of 6 h at room temperature to cool down and form a gelified layer.

2.3. Electrochemical measurements

All electrochemical experiments were performed using potentiostat Ecotest-VA-4 (Econix-Expert Ltd., Russia) together with the Ecotest VA software supplied with the instrument. Despite the fact that the IR drop effect at micro-ITIES system is not too high as compared to macro-ITIES system, in this study a four-electrode electrochemical cell was employed. The reference electrode in the aqueous phase was an Ag/AgCl electrode. The reference electrode in the organic phase was an Ag/AgTpCIPB electrode made by electrochemical oxidation of a silver wire in a 0.1 M solution of TDATpCIPB. Two platinum counter electrodes placed in the aqueous and 2-NPOE phases were used for supplying the current flow (see the schematic presentation in Fig. 2a inset).

The borosilicate glass tube with PET-membrane sealed to one end with silicone sealant contained 200 microliters of the organic solution of 10 mM of TDATpCIPB in 2-NPOE. This was then immersed in 25 mL of the aqueous phase 10 mM solution of MgSO_4 .

AgTpCIPB/Ag	Organic reference electrolyte 10 mM TDATpCIPB in NPOE	PET membrane 5% PVC-NPOE 10 mM TDATpCIPB	Water 10 mM MgSO_4 $x \mu\text{M ReO}_4^-$	AgCl/Ag	Cell 1
RE	Pt-CE		Pt-CE'	RE'	

where x is the concentration of the perrhenate anion in the aqueous phase.

In the absence of perrhenate ion ReO_4^- the potential window was determined by the transfer of the electrolyte ions dissolved in each phase, which resulted in a current rise. At the positive end, the potential window is limited by Mg^{2+} or TpCIPB^- ion transfer, while the negative end is set by TDA^+ or SO_4^{2-} ion transfer across the polarized interface [see Fig. 2a]. The clear potential window between -0.40 and $+0.60$ V is available for studying the ReO_4^- transfer.

The addition of ReO_4^- ions into the aqueous phase resulted in the occurrence of a pseudo-steady state voltammetric response in the cathode region of the potential window on the forward scan, while more pronounced peak-shaped responses were observed on the reverse scan at *ca.* 0.05 V (vs. Ag/AgCl). Such voltammetric characteristics are typically observed when utilizing a microhole-water/PVC-NPOE gel interface with a gel-filled microhole; on the forward scan, ReO_4^-

All measurements were carried out at room temperature without any IR drop compensation by cyclic voltammetry (CV), alternating current voltammetry (ACV) and alternating current stripping voltammetry (ACSV) technique with a modulation amplitude of 50 mV and a pulse frequency of 5 Hz. The parameters pre-concentration potential, pre-concentration time and sweep rate were explored to determine the optimum values, and these were implemented in subsequent experiments. The scan rate for cyclic voltammetry experiments was 12 mV s^{-1} unless otherwise stated.

3. Results and Discussion

3.1. Electrochemical characterization of perrhenate anion transfer across a micro-water/gel interface

The simple transfer of perrhenate ion across the microhole array interface between water and a PVC-NPOE gel layer incorporating TDATpCIPB as an organic supporting electrolyte were first studied using cyclic voltammetry. The TDATpCIPB supporting electrolyte not only helps to keep sufficient conductivity of the organic phase, but also offers a wide polarization window to characterize the voltammetric response of perrhenate anions, which could limit the negative end potential. The process of simple ion transfer of perrhenate anion across the micro-ITIES was studied using conventional electrochemical cell setup in Fig. 2a inset and Cell 1.

ions transfer from water to the organic gel phase is usually associated with a hemi-spherical diffusion flux that results in a pseudo-steady state current response.

While the peak current for the ion transfer from the organic to the aqueous phase is associated with a hemi-spherical diffusion regime, the reverse flux from the aqueous phase to the hole region is governed by a linear diffusion [22]. This is due to the fact that the incorporation of PVC in the organic phase increases the viscosity, and hence slows down the diffusion of ions in the organogel, so that the diffusion coefficient of a target analyte in the gelled organic phase may be *ca.* nine times lower than in the aqueous phase [23]. However, in this study, the CVs on the forward scan show that the foot of the ion transfer wave was at a very negative applied potential difference (-0.4 V), close to the upper limit of the potential window (Fig. 2a). The current increased steadily with applied potential up to the switching

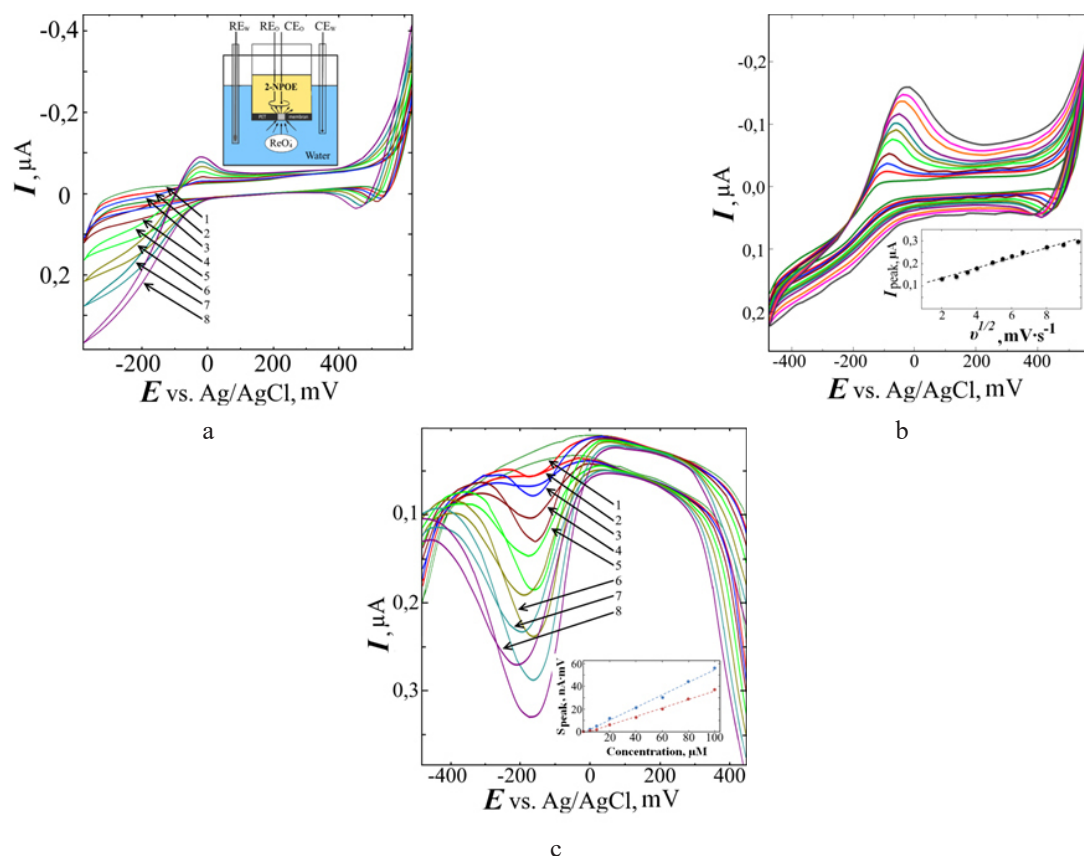


Fig 2. Representative cyclic voltammograms for the simple transfer reaction of different concentrations of ReO_4^- ions across water/NPOE microinterface. Cell 1 was used.

(a) The ReO_4^- ion concentration (x in Cell 1) was varied from 5 to 100 μM . Scan rate was 12 mV s^{-1} . Inset in (a) shows a schematic of the electrochemical system for the study of ion transfer reactions across a micro-liquid/liquid interface.

(b) A series of cyclic voltammograms for the transfer of ReO_4^- ions at different scan rates ranging from 4 to 96 mV s^{-1} . $x = 50$ in Cell 1 was used. Inset in (b) shows a plot of the peak current versus the square root of the scan rate.

(c) Representative alternating current cyclic voltammograms for different concentrations of ReO_4^- ions transferring across water/NPOE microinterface. Inset in (c) shows a plot of the peak current versus the concentration of perrhenate anion: 1 – 10 mM MgSO_4 solution in the absence of ReO_4^- ; 2 – 5 μM ; 3 – 10 μM ; 4 – 20 μM ; 5 – 40 μM ; 6 – 60 μM ; 7 – 80 μM ; 8 – 100 μM .

potential, so that a fully-developed steady-state wave shape was not obtained. A similar observation was reported by Osborne and Girault [24] for the transfer of ammonium ions across a water/1,2-dichloroethane (DCE) interface and by Cacote et al. [25] for the direct transfer of Ag^+ ions across a water/DCE interface.

As the concentration of Re(VII) ions increased, the current on both the forward (ReO_4^- ion transfer from water to NPOE) and reverse (from NPOE to water) scans also linearly increased. A linear slope of 2.71 $\mu\text{A mM}^{-1}$ was obtained from a plot of the steady-state current changes (forward) vs. Re(VII) ion concentration, which can be correlated to Saito [26] equation developed for radial diffusion-controlled reversible ion transfer process at an array of microhole-water/gel interfaces:

$$I_{ss}^{FWD} = 4z_i n F D_{\text{ReO}_4^-}^w C_{\text{ReO}_4^-} r \quad (1)$$

where I_{ss}^{FWD} is the steady-state current responsible for the ReO_4^- ion transfer from water to the organic phase, z_i is the charge of the ReO_4^- ion, F is the Faraday constant, $D_{\text{ReO}_4^-}^w$ is the diffusion coefficient of ReO_4^- ions in the aqueous phase $1.47 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [27], $C_{\text{ReO}_4^-}$ is the concentration of the perrhenate ion in the water phase, and r (10.0 μm) is the radius of the interface. The experimental slope was slightly smaller as compared to the theoretical value of 2.25 $\mu\text{A mM}^{-1}$.

The peak current response with respect to the scan rate was also investigated (see Fig. 2b), where the peak potential for 50 μM ReO_4^- ion transfer was found to be almost independent of the scan rate. When plotting the current versus the square root of scan rate (see Fig. 2b inset), a linear relationship with a slope of 0.022 $\mu\text{A (V s}^{-1})^{-1/2}$ also obtained. This value

was slightly smaller than $0.033 \mu\text{A} (\text{V s}^{-1})^{-1/2}$, which was obtained from Randles-Sevcik equation developed for a diffusion-controlled reversible ion transfer process across a polarized ITIES:

$$I_p = 0.4463 z_i A F C_{\text{ReO}_4^-} \sqrt{\frac{z_i F}{RT}} \sqrt{\nu} \sqrt{D_i} \quad (2)$$

where I_p is the peak current responsible for Re(VII) ion transfer from the organic to the water phase, A is the area of the liquid/liquid interface, R is the gas constant, T is the absolute temperature, and ν is the scan rate. The differences in both the linear fit values for the concentration and scan rate dependence can be attributed to possible errors coming from the estimation of the exact liquid/liquid interface size. In addition, the peak to peak separation was about 7.5 mV and changed little with respect to the scan rate change. These results indicate that the ReO_4^- ion transfer reaction is regarded as a reversible diffusion-controlled process.

In order to further enhance sensitivity alternating current voltammetry (ACV) was applied, Fig. 2c. In the absence of the perrhenate ion ReO_4^- the potential window is restricted by the transfer of background electrolyte ions and resembles the shape of a bath. When increasing the scan rate (8–99 mVs^{-1}) and amplitude modulation (5–50 mV),

background current increases from 0.02 to 0.40 μA . In this case voltamperograms are not distorted. The addition of different concentrations of the perrhenate ion ReO_4^- (5–100 μM) in aqueous solution induces a broad voltammetric peak on the forward and reverse scans at ca. -0.16 V (vs. Ag/AgCl). The separation of the peaks increased with respect to the ReO_4^- ion concentration ranging from 5 to 100 μM and was about 42.5 mV at the concentration of the perrhenate ion 100 μM . A peak current area increased proportionally as a function of the perrhenate ion ReO_4^- concentration. A notable fact is that ACV response of the ReO_4^- ion has a greater intensity of current in absolute value. This result is very interesting for increasing the sensitivity of the sensor for the perrhenate ion in a very simple way (changing only the modulation amplitude or scan rate). The resulting ACV peaks area current was also plotted against various concentrations of target ions (Fig. 2c inset). As can be seen, from the plot of the ACV peak area current versus the ReO_4^- concentration a linear fit with a slope of $57.6 \mu\text{A mV mM}^{-1}$ for the Re(VII) concentration ranging from 5 to 100 μM was obtained.

3.2. Thermodynamic parameters of ReO_4^- transfer at the water/NPOE interface

A number of thermodynamic parameters for the ReO_4^- ion transfer were determined from the CV data. These are listed in Table 1.

Table 1. Thermodynamic data for the transfer of ReO_4^- ion at the micro-water/NPOE interface arrays

Parameter	$\Delta_o^w \phi_{\text{ReO}_4^-}^0$	$\Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2}, \text{ReO}_4^-}^0$	$\Delta_o^w G_{tr,i}^0$	$\lg P_{2-NPOE}(\text{ReO}_4^-)$	$D_{\text{ReO}_4^-}^w$
Value	-0.184 V	-0.264 V	17.8 kJ mol^{-1}	-3.12	$14.6 \times 10^{-5a} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

^aData obtained from Ref. [26].

The value of the formal transfer potential of an ReO_4^- ion is obtained by transposing the measured experimental value to the Galvani potential scale, as given by the following expression [28]:

$$\Delta_o^w \phi_{\text{ReO}_4^-}^0 = \Delta_o^w \phi_{\text{ReO}_4^-} - \Delta_o^w \phi_{\text{TMA}^+} + \Delta_o^w \phi_{\text{TMA}^+}^0 \quad (3)$$

where $\Delta_o^w \phi_{(\text{TMA}^+)}^0$ is the formal transfer potential of the TMA^+ ion, $\Delta_o^w \phi_{(\text{ReO}_4^-)}$ and $\Delta_o^w \phi_{(\text{TMA}^+)}$ are the experimental potentials of the ReO_4^- ion and TMA^+ ion, respectively.

In this study, a value of $+0.140 \text{ V}$ was used for $\Delta_o^w \phi_{(\text{TMA}^+)}^0$ [29]. TMA^+ ion was selected as a model ion, since the transfer potential differs from that of ReO_4^- ion, and there is no mutual interference. The calculated Galvani transfer potential of ReO_4^- ion across a water/NPOE interface is obtained using Eq. (3) to be -0.184 V (Table 1).

A value for the half-wave transfer potential of the ReO_4^- ion can be obtained using Eq (4):

$$\Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2}, \text{ReO}_4^-}^0 = \Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2}, \text{ReO}_4^-} - \Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2}, \text{TMA}^+} + \Delta_o^w \phi_{\text{TMA}^+}^0 \quad (4)$$

where $\Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2}, \text{ReO}_4^-}$ and $\Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2}, \text{TMA}^+}$ are the experimental half-wave potentials of the ReO_4^- ion and TMA^+ transfer, respectively. The $\Delta_o^w \phi_{\frac{1}{2}, \text{ReO}_4^-}^0$ of the ReO_4^- ion is obtained using Eq. (4) to be -0.264 V (Table 1).

The Gibbs energy of transfer is directly related to the formal transfer potential of the ion transfer [30] and for any ionic species is expressed as:

$$\Delta_o^w \phi_i^0 = \frac{\Delta_o^w G_{tr,i}^0}{z_i F} \quad (5)$$

where $\Delta_o^w G_{(tr,i)}^0$ is the formal Gibbs transfer energy of the ion from the aqueous (w) to the organic (o) phase. The ability to measure this value depends on the

condition that the transferring ion has a lower magnitude of the Gibbs transfer energy than the ions of the supporting electrolytes. The calculated value is presented in Table 1. The formal Gibbs energy of transfer of the ReO_4^- ion was 17.8 kJ mol^{-1} across a water/NPOE interface. Values of 16.9 and 20.1 kJ mol^{-1} have been reported previously for the perchlorate ion (ClO_4^-) transfer across a water/NPOE interface [29] and the permanganate ion (MnO_4^-) transfer across a water/*o*-dichlorobenzene interface [31], respectively. This suggests that the perrhenate anion has a similar hydrophobicity and occupies an intermediate position in the general scale of standard ion transport energies in systems with different organic solvents.

Another important thermodynamic parameter is the coefficient ($\lg P_{\text{NPOE}}$) of a given solute partition between two immiscible solvents. This is a measure of its relative affinity for the two phases, and is related to the free energy of transfer of the solute between the two solvents. The coefficient of the perrhenate ion ReO_4^- partition between water and 2-NPOE is obtained from Eq. (6) [32]:

$$\lg P_{2\text{-NPOE}}(\text{ReO}_4^-) = -\frac{\Delta_O^W G_{tr,i}^0}{2.3RT} \quad (6)$$

The partition coefficient of the perrhenate ion was -3.12 (Table 1), while the value for the perchlorate ion was -2.96 [33], both for the water/2-NPOE system. Comparison of the partition coefficients of both ions shows that perrhenate is more hydrophobic, since a higher partition coefficient value indicates a more hydrophobic property. A review of the electrochemical investigations made on the transfer of ions and ionic species at ITIES to determine their partition coefficients employing voltammetric methods for water/nitrobenzene (NB), water/2-NPOE, and water/DCE systems does not include any data for the perrhenate ion.

3.3. Optimisation of the ACSV parameters for the detection of ReO_4^- ions

In order to detect lower concentrations, ACSV was employed, as this entails a pre-concentration step that enhances sensitivity. In the pre-concentration step, the ReO_4^- ions were extracted from the aqueous to the organogel phase under potential control. Then, the pre-concentrated analyte was stripped out of the organogel using a voltammetric scan. The pre-concentration step is important in ACSV as it enables the detection of lower concentrations relative to CV. As a result, the optimization of ACSV parameters, namely the sweep rate, the pre-concentration potential and the pre-concentration time were explored employing Cell 1. Voltammetric scans were conducted in the positive direction, from -0.5 to 0.6 V .

To assess the impact of sweep rate on the results (figure not shown), the sweep rate value was varied between 5 and 100 mV s^{-1} using $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ReO_4^- ion.

The pre-concentration potential was fixed at -0.40 V , while the pre-concentration time was set at 60 s . A blank ACSV was recorded in the absence of the analyte, so that background-subtracted ACSV could be obtained by subtracting the blank response from that of the analyte. The stripping peak current was found to be linearly-dependent on the square root of the sweep rate, indicating a linear diffusion-controlled organic phase to aqueous phase transfer process [34]. Despite this result, it was found that lower sweep rates produced a more clearly defined peak shape consistent with peak distortion by cell resistance and capacitance at the higher sweep rates. Consequently, all subsequent experiments employed a sweep rate of 12 mV s^{-1} , since this sweep rate produced a well-defined peak shape with less sensitivity to these distortions.

The influence of the pre-concentration potential was studied by employing $5.0 \text{ }\mu\text{M}$ ReO_4^- with a 60 s pre-concentration time, while varying the pre-concentration potential from -0.40 to 0.20 V in increment of 0.05 V , Fig. 3a. From the inset graph, it can be seen that the stripping peak current decreases when the pre-concentration potential shifts to the positive area. As observed earlier by CV, ReO_4^- transfers at an applied potential very close to the upper limit of the potential window. The maximum stripping peak current was observed when the pre-concentration potential was -0.40 V . Thus, this potential was applied for all subsequent experiments.

The influence of pre-concentration time was studied at -0.40 V pre-concentration potential using $5 \text{ }\mu\text{M}$ ReO_4^- , with variations in the pre-concentration time from 30 to 360 s (Fig. 3b). The stripping peak current increased as the pre-concentration time increased, eventually reaching a constant value, as illustrated in the inset graph. This effect was reported previously for the detection of perchlorate [35] and hexachromic anions [36] at the micro-ITIES array and was attributed to the diffusion of the analyte away from the interface to the bulk organic phase during the longer pre-concentration times. Therefore, during the stripping step, these analytes are not stripped back to the aqueous phase and do not contribute to the stripping peak. The optimum pre-concentration time of 90 s was selected and applied in all subsequent experiments.

Employing all of the optimized parameters (12 mV s^{-1} sweep rate, -0.40 V pre-concentration potential, 90 s pre-concentration time), low concentrations of ReO_4^- in the range 1.0 – $100.0 \text{ }\mu\text{M}$ were analysed, and a calibration graph of stripping peak current versus concentration of ReO_4^- ion was plotted (Fig. 4).

The stripping peak increased linearly with respect to the ReO_4^- ion concentration (Fig. 4 inset) with a linear concentration dependence observed within the range studied. An excellent detection limit of $0.3 \text{ }\mu\text{M}$ using

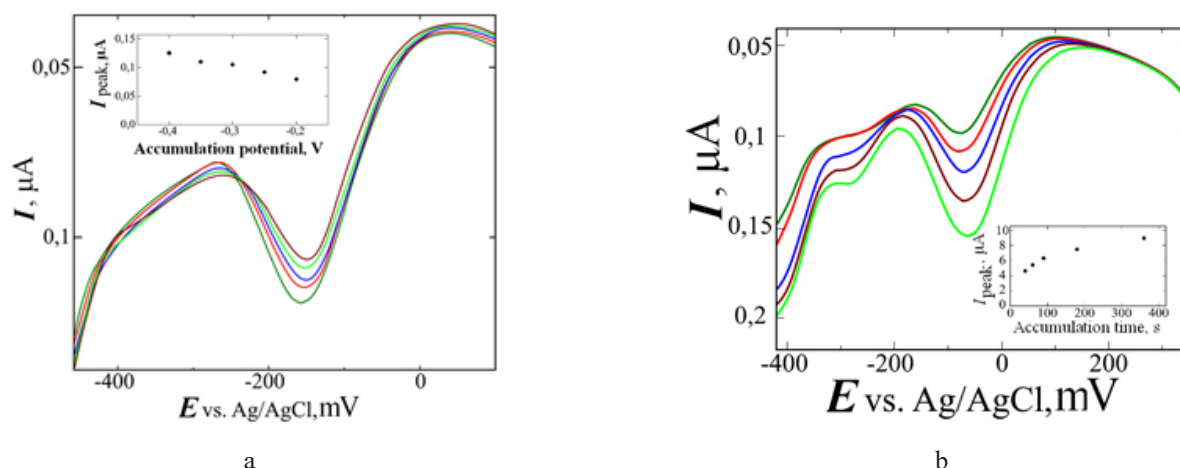


Fig. 3. Influence of pre-concentration potentials from -0.4 V (dark green) to -0.2 V (black) in increment of 0.05 V on the ACSV of $5 \mu M$ ReO_4^- ion (a). The pre-concentration time and sweep rate were fixed at 60 s and 12 mV s^{-1} , respectively.

Inset: graph of current at selected pre-concentration potentials of -0.40 , -0.35 , -0.30 , -0.25 and -0.20 V.

Influence of pre-concentration times on the ACSV of $5 \mu M$ ReO_4^- ion (b). The pre-concentration potential and sweep rate were fixed at -0.40 V and 12 mV s^{-1} , respectively. ACSV response of 30 (dark green), 60 , 90 , 180 and 360 s (light green) pre-concentration times. Inset: calibration graph of peak current versus pre-concentration times.

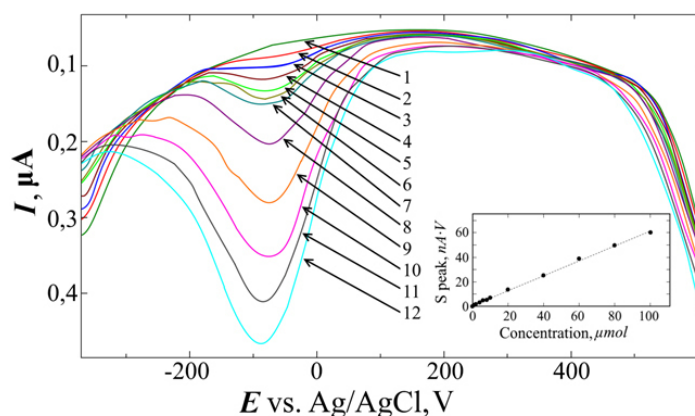


Fig. 4. Representative alternating current stripping voltammograms (ACSV) for the sensing of perrhenate anions at the micro-ITIES arrays. The voltammogram was scanned from low to high potentials to strip the preconcentrated perrhenate ion from the organic gel layer to the aqueous phase. A 90 s of pre-concentration by means of holding the potential of -400 mV was used to accumulate ReO_4^- anions in the gel layer before the stripping. Cell 1 was used where x was varied from 1 to 100 . Inset shows the calibration curve of ACSV peak area current versus the concentration of ReO_4^- anions:

$1 - 10 \text{ mM } MgSO_4$ solution in the absence of ReO_4^- ; $2 - 1 \mu M$; $3 - 2 \mu M$; $4 - 4 \mu M$; $5 - 6 \mu M$; $6 - 8 \mu M$; $7 - 10 \mu M$; $8 - 20 \mu M$; $9 - 40 \mu M$; $10 - 60 \mu M$; $11 - 80 \mu M$; $12 - 100 \mu M$.

a signal to noise ratio of $3:1$ was established, which comfortably exceeds the requirements for detecting the perrhenate ion in environmental samples. The LOD obtained for the perrhenate anion is of the same order of magnitude of those found by other investigators by stripping voltammetry.

3.4. Amperometric ReO_4^- ion selective sensors for real

AgTpCIPB/Ag RE	10 mM TDATpCIPB in NPOE Organic reference electrolyte	PET membrane 5% PVC-NPOE 10 mM TDATpCIPB	Water 10 $\mu mol \text{ dm}^{-3}$ ReO_4^- 1 mmol dm^{-3} Na_y or Na_z	AgCl/Ag RE'	Cell 2
	Pt-CE		Pt-CE'		

sample analysis

The selectivity of the sensor for ReO_4^- ions was finally investigated in the presence of different interfering anionic species (y or z in Cell 2) including SCN^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , and CH_3COO^- anions was investigated at a fixed concentration of $10 \mu M$ perrhenate ions. Cell 2 was used.

These ions were selected, since they are all models of substances likely to be present in ore concentrates and natural water samples. The interfering ions were investigated at a fixed concentration of 1 mM, which is a hundred times in excess compared to that of ReO_4^- ions. The selectivity coefficient ($\log k_{(ij)}^{\text{amp}}$) for all the interfering anions studied are listed in Table 2 calculated using the Eq (7) [37]:

$$k_{i,j}^{\text{amp}} = (I_t - I_i)C_i / I_i C_j \quad (7),$$

where i and j correspond to the ReO_4^- and interfering ions, respectively, C is the concentration of each ion species, and I_t is the total current, which is the sum of the current associated with the ReO_4^- ion (I_i) and other interfering ions.

Table 2. Summary showing amperometric selectivity coefficients of ReO_4^- ion detection responses over different interfering ions

Interfering ion	SCN^-	NO_3^-	NO_2^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}	CH_3COO^-
$\lg k_{i,j}^{\text{amp}}$	-0.585	-2.564	-1.982	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.

n.i. – not interfering

In the hundred times excess presence of CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CH_3COO^- anions, the ReO_4^- sensor did not show any responses. The hundred times excess of MoO_4^{2-} and WO_4^{2-} ions, which are usually present in the ore together with rhenium, does not affect the response of the sensor. However, for the hundred times excess of SCN^- , NO_2^- and NO_3^- anions, the perrhenate sensor responded significantly. Nevertheless, the simultaneous presence of these ions together with perrhenate in real objects is unlikely.

3.5. Determination of ReO_4^- ion in mineral raw

As a final demonstration, the sensor was applied to the detection of rhenium in mineral raw samples. The first sample was rhenium itself, and the other two

different samples were prepared by adding different amounts of potassium perrhenate to the dolomite and copper-zinc pyrite ore. For dissolution the analyzed sample was treated with a mixture of conc. H_2SO_4 and H_2O_2 (36%) taken in a 3:1 ratio, and then the resulting solution was neutralized with 1M NaOH. Details of the sample preparation are described in [12].

The determination of perrhenate in mineral raw as the aqueous phase electrolyte solution was conducted using Cell 3.

The ACSV analysis data using our perrhenate sensor were also compared to those of the standard ICP-AES analysis method summarized in Table 3.

AgTpCIPB/Ag	Organic reference electrolyte 10 mM TDATpCIPB in NPOE	PET membrane 5% PVC-NPOE 10 mM TDATpCIPB	Real sample $x \mu\text{mol dm}^{-3} \text{KReO}_4$	AgCl/Ag	Cell 3
RE	Pt-CE		Pt-CE	RE'	

Table 3. Comparison of real sample analyses utilizing the microhole array-water/NPOE sensor and ICP-AES method

Sample number ^a	Added perrhenate ion concentration (μM)	Our method verification (Conc. (μM) in undiluted sample $\pm$ error)	ICP-AES method (Conc., μM)	S_r
1	10	11 ± 3	10	0.15
2	50	56 ± 7	55	0.12
3	100	106 ± 11	110	0.11

^aSample 1 is the sample of metallic rhenium; Samples 2 and 3 are the dolomite and copper-zinc pyrite ore spiked with the perrhenate concentration of 50 and 100 mM respectively.

It was found that the added concentrations of ReO_4^- estimated using our sensors in ore samples were in good agreement with the data within a S_r 15% error. An excellent agreement achieved in both the portable sensing and conventional ICP-AES method indicates that our method can be utilized for real-time analysis of perrhenate anions in any environmental mineral raw samples.

4. Conclusions

Voltammetric responses of simple transfer of ReO_4^- ions across the microhole array-water/organic gel interface was investigated. The results show that ReO_4^- ions can be detected via CV and ASV. Important characteristics of ReO_4^- ion transfer across the micro-ITIES – the reversibility, formal transfer potential, the

Gibbs energy of transfer and the partition coefficient – were evaluated and then usefully employed. In addition, employing the ACSV, the detectable concentration of ReO_4^- ions down to $0.3 \mu\text{M}$ was obtained with a dynamic range of 1 to $100 \mu\text{M}$. The novel amperometric ReO_4^- ion selective sensor was successfully applied to determine the perrhenate anion concentration in mineral raw samples, and the results were in good agreement

with the data from a conventional ICP-AES method. The results point to the development of a useful sensor based on micro-ITIES that can be used for the detection of the perrhenate ion in environmental systems.

Acknowledgement

This research was supported by Russian Science Foundation grant No 17-73-10430.

References:

1. Emsley J. Rhenium. Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements. Oxford University Press, England, UK, 2001. 699 p.
2. Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M. Metallurgy of Rhenium. Moscow: Nauka Publ., 2007. 298 p. (in Russ.).
3. Pritchard J., Ciftci A., Verhoeven E., Hensen J.M., Pidko E.A. Supported Pt-Re catalysts for the selective hydrogenation of methyl and ethyl esters to alcohols. *Catal. Today*. 2017; 279(1): 10-18.
4. Polyak D.E. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Rhenium [Electronic resource] – <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rhenium/index.html> (accessed on 03/14/2018).
5. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Moscow: BINOM Publ., 2015. 1277 p. (in Russ.).
6. Borisova L.V., Ryabukhin V.A., Bozhkov O.D., Tsvetkova Kh.Ts. Field determination of rhenium in plants using catalytic test methods with dimethyldithiooxamide and Sulfonitrazo P. *J. Anal. Chem.* 2010; 65(5): 535-541.
7. Evdokimova O.V., Pechishcheva N.V., Shunyaev K.Yu. UpToDate methods for the determination of rhenium. *J. Anal. Chem.* 2012; 67(9): 741-753.
8. Karadjov M., Velitchkova N., Veleva O., Velichkov S., Markov P., Daskalova N. Spectral interferences in the determination of rhenium in molybdenum and copper concentrates by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). *Spectrochim. Acta B*. 2016; 119(1): 76-82.
9. Li J., Zhong L., Tu X., Liang X., Xu J. Determination of rhenium content in molybdenite by ICP–MS after separation of the major matrix by solvent extraction with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine. *Talanta*. 2010; 81(1): 954-958.
10. Kolpakova N.A., Buinovskiy A.S., Mel'nikova I.A. Determination of rhenium in gold-containing ores by X-ray fluorescence spectrometry. *J. Anal. Chem.* 2009; 64(2): 144-148.
11. Lenell B.A., Arai Y. Evaluation of perrhenate spectrophotometric methods in bicarbonate and nitrate media. *Talanta*. 2016; 150(1): 690-698.
12. Goltz L.G., Kolpakova N.A. Sorption concentration and determination of the perrhenate ions by the stripping voltammetry in mineral raw materials. with the data from a conventional ICP-AES method. The results point to the development of a useful sensor based on micro-ITIES that can be used for the detection of the perrhenate ion in environmental systems.
13. Kolpakova N.A., Goltz L.Z. Determination of rhenium in mineral raw materials by stripping voltammetry. *J. Anal. Chem.* 2007; 62(3): 377-381.
14. Oskina Y.A., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A. Determination of rhenium by a voltammetric method. *Fundamental'nye issledovaniya* (Fundamental Studies). 2013; 8: 687-691. (in Russ.).
15. Samec Z., Samcová E., Girault H.H. Ion amperometry at the interface between two immiscible electrolyte solutions in view of realizing the amperometric ion-selective electrode. *Talanta*. 2004; 63(1): 21-32.
16. Vallejo L.J., Ovejero J.M., Fernandez R.A., Dassie S.A. Simple ion transfer at liquid/liquid interfaces. *Int. J. Electrochem.* 2012; 2012: 1-34.
17. Campbell J.A., Girault H.H. Steady state current for ion transfer reactions at a micro liquid /liquid interface. *J. Electroanal. Chem.* 1989; 266(4): 465-469.
18. Herzog G., Beni V. Stripping voltammetry at micro-interface arrays: A review. *Anal. Chimica Acta*. 2013; 769(1): P. 10-21.
19. Liu S., Li Q., Shao Y. Electrochemistry at micro- and nanoscopic liquid/liquid interfaces. *Chem. Soc. Rev.* 2011; 40(5): 2236-2253.
20. Lee H.J., Beattie P.D., Seddon B.J., Osborne M.D., Girault H.H. Amperometric ion sensors based on laser-patterned composite polymer membranes. *J. Electroanal. Chem.* 1997; 440(1-2): 73-82.
21. Gattass R.R., Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. *Nature Photonics*. 2008; 2: 219-225. <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2008.47>
22. Jossierand J., Morandini J., Lee H.J., Ferrigno R., Girault H.H. Finite element simulation of ion transfer reactions at a single micro-liquid liquid interface supported on a thin polymer film. *J. Electroanal. Chem.* 1999; 468(1): 42-52.
23. Strutwolf J., Scanlon M.D., Arrigan D.W.M. Electrochemical ion transfer across liquid/liquid interfaces confined within solid-state micropore arrays – simulations and experiments. *Analyst*. 2009; 134(1): 148-158.
24. Osborne M.D., Girault H.H. Amperometric detection of the ammonium ion by facilitated ion transfer across the interface between two immiscible electrolyte

solutions. *Electroanalysis*. 1995; 7(5): 425-434.

25. Cacote M.H.M., Pereira C.M., Tomaszewski L., Girault H.H., Silva F. Ag⁺-transfer across the water/1,2-dichloroethane interface facilitated by complex formation with tetraphenylborate derivatives. *Electrochim. Acta*. 2004; 49(2): 263-270.

26. Saito Y. A theoretical study on the diffusion current at the stationary electrodes of circular and narrow band types. *Rev. Polarogr.* 1968; 15(1): 177-187.

27. Rulfs C.L., Elving P.J. Oxidation levels of rhenium. I. Polarographic and coulometric reduction of perrhenate. *J. Am. Chem. Soc.* 1951; 73(7): 3284-3286.

28. Reymond F., Chopineaux-Courtois V., Steyaert G., Bouchard G., Carrupt P.A., Testa B., Girault H.H. Ionic partition diagrams of ionisable drugs: pH-lipophilicity profiles, transfer mechanisms and charge effects on salvation. *J. Electroanal. Chem.* 1999; 462(2): 235-250.

29. Wilke S., Zerihun T. Standard Gibbs energies of ion transfer across the water/2-nitrophenyl octyl ether interface. *J. Electroanal. Chem.* 2001; 515(1-2): 52-60.

30. Lam H.T., Pereira C.M., Roussel C., Carrupt P.A., Girault H.H. Immobilized pH gradient gel cell to study the pH dependence of drug lipophilicity. *Anal. Chem.* 2006; 78(5): 1503-1508.

31. Hundhammer B., Mueller C., Solomon T., Alemu H., Hassen H. Ion transfer across the water-*o*-

dichlorobenzene interface. *J. Electroanal. Chem.* 1991; 319(1-2): 125-135.

32. Ribeiro J.A., Silva F., Pereira C.M. Electrochemical study of the anticancer drug daunorubicin at a water/oil interface: Drug lipophilicity and quantification. *Anal. Chem.* 2013; 85(3): 1582-1590.

33. Abraham M.H., Acree W.E. Jr., Liu X. Partition of neutral molecules and ions from water to *o*-nitrophenyl octyl ether and of neutral molecules from the gas phase to *o*-nitrophenyl octyl ether. *J. Solution Chem.* 2018; 47(2): 293-307.

34. Zazpe R., Hibert C., O'Brien J., Lanyon Y.H., Arrigan D.W.M. Ion-transfer voltammetry at silicon membrane-based arrays of micro-liquid-liquid interfaces. *Lab Chip*. 2007; 7(12): 1732-1737.

35. Martynov L.Yu., Mel'nikov A.P., Astaf'ev A.A., Zaitsev N.K. Voltammetric determination of perchlorate ion at a liquid-liquid microscopic interface. *J. Anal. Chem.* 2017; 72(9): 992-998.

36. Hossain Md.M., Lee S.H., Girault H.H., Devaud V., Lee H.J. Voltammetric studies of hexachromic anion transfer reactions across micro water/polyvinylchloride-2-nitrophenyloctylether gel interfaces for sensing applications. *Electrochim. Acta*. 2012; 82(1): 12-18.

37. Macca C., Wang J. Experimental procedures for the determination of amperometric selectivity coefficients. *Anal. Chim. Acta*. 1995; 303(2-3): 265-274.

About the authors:

Leonid Yu. Martynov, Postgraduate Student, I.P. Alimarin Chair of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: martynov_leonid@mail.ru.

Evgeniy V. Lopatukhin, Student, I.P. Alimarin Chair of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: lopatukhinevgenij@yandex.ru.

Artem A. Astafyev, Ph.D. (Phys. and Math.), Senior Researcher, Laboratory of Bio- and Nanophotonics, Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences (4, Bld. 1, Kosygina St., Moscow 19991, Russia). E-mail: astafiev.artiom@gmail.com.

Aleksandr M. Shakhov, Ph.D. (Phys. and Math.), Junior Researcher, Laboratory of Bio- and Nanophotonics, Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences (4, Bld. 1, Kosygina St., Moscow 19991, Russia). E-mail: physics2007@yandex.ru.

Viktor A. Nadtochenko, D.Sc. (Chem.), Director of Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences (4, Bld. 1, Kosygina St., Moscow 19991, Russia). E-mail: nadto@icp.ac.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6645-692X>.

Nikolai K. Zaitsev, D.Sc. (Chem.), Head of the Chair of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: nk_zaitsev@mail.ru.

Об авторах:

Мартынов Леонид Юрьевич, аспирант кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: martynov_leonid@mail.ru.

Лопатухин Евгений Владимирович, студент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: lopatukhinevgenij@yandex.ru.

Астафьев Артем Александрович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории био- и нанофотоники Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4). E-mail: astafiev.artiom@gmail.com.

Шахов Александр Михайлович, кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник лаборатории био- и нанофотоники Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4). E-mail: physics2007@yandex.ru.

Надточенко Виктор Андреевич, доктор химических наук, директор Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4). E-mail: nadto@icp.ac.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6645-692X>.

Зайцев Николай Конкордиевич, доктор химических наук, заведующий кафедрой энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: nk_zaytsev@mail.ru.

For citation: Martynov L.Yu., Lopatukhin E.V., Astafyev A.A., Shakhov A.M., Nadtochenko V.A., Zaitsev N.K. Amperometric determination of perrhenate anion using a microscopic interfaces between two immiscible electrolyte solutions. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(4): 5–16.

Для цитирования: Martynov L.Yu., Lopatukhin E.V., Astafyev A.A., Shakhov A.M., Nadtochenko V.A., Zaitsev N.K. Amperometric determination of perrhenate anion using a microscopic interfaces between two immiscible electrolyte solutions // Тонкие химические технологии / *Fine Chemical Technologies*. 2018. Т. 13. № 4. С. 5-16.

**THE FINITE ELEMENT METHOD (FEM): AN APPLICATION
TO FLUID MECHANICS AND HEAT TRANSFER**

L.A. Toro^{1,2,@}, C.A. Cardona¹, Yu.A. Pisarenko³, A.V. Frolkova³

¹National University of Colombia, headquarters Manizales, Manizales-Caldas, Colombia

²Autonomous University of Manizales, Manizales-Caldas, Colombia

³MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@Автор для переписки, e-mail: latoroc@unal.edu.co

In this paper the finite element method (FEM) is used to solve three problems that are of the paramount importance in Chemical Engineering. The first problem is related with the bidimensional flow of an ideal fluid around a cylindrical body, and the objective is to determine the velocity distribution of the flow. To model the flow, the potential formulation is used to obtain an analytical solution, and then, the approximated solution obtained by using FEM is compared with the analytical solution. From this comparison, it is deduced that both solutions have a good agreement. The second problem is the calculation of the temperature profile in a two-dimensional body with specified boundary conditions. This problem is modeled by the two-dimensional Laplace equation, and from the problem data and using variables separation, an analytical solution was obtained. Then, FEM was used to obtain an approximate solution and compared with analytical ones. Besides, from this comparison, it is concluded that both solutions agree. Finally, in the third problem the temperature distribution in a bidimensional body with internal heat generation is studied. This problem is modeled by Poisson equation in two dimensions, but due to the boundary conditions and the complications that arise by adding some heat sources in the final FEM discretization, the problem does not have an analytical solution. However, the analysis of FEM solution indicates that this solution is correct.

Keywords: analytical solution, approximate solution, Laplace equation, Poisson equation, potential formulation, the finite element method.

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-4-17-25

**МЕТОД КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (МКЭ): ПРИМЕНЕНИЕ
К МЕХАНИКЕ СПЛОШНОЙ СРЕДЫ И ТЕПЛОПЕРЕДАЧЕ**

Л.А. Торо^{1,2,@}, К.А. Кардона¹, Ю.А. Писаренко³, А.В. Фролкина³

¹Национальный университет Колумбии, Манизалес-Кальдас, Колумбия

²Автономный университет, Манизалес-Кальдас, Колумбия

³МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

@Corresponding author e-mail: latoroc@unal.edu.co

В статье рассмотрено применение метода конечных элементов (МКЭ) для решения трех задач, имеющих важное значение при моделировании химико-технологических процессов. Первая задача связана с обтеканием двумерным потоком идеальной жидкости цилиндрического тела, целью ее является расчет распределения скорости указанного потока. Результаты

аналитического решения данной задачи сравниваются с результатами численного решения, полученного с использованием МКЭ. Показано, что результаты обоих решений хорошо согласуются между собой. Вторая задача – расчет профиля температуры в двумерном теле с заданными граничными условиями. Для решения этой задачи использовано двумерное уравнение Лапласа и метод разделения переменных. Полученное аналитическое решение также сравнивается с численным решением, найденным посредством МКЭ. Как и в предыдущем случае, отмечено хорошее согласование полученных результатов. Наконец, третьей задачей является описание распределения температуры в двумерном теле с внутренней теплоотдачей. Для моделирования применено двумерное уравнение Пуассона. Однако задача в данном случае не имеет аналитического решения. Анализ численного решения на основе МКЭ указывает на его корректность.

Ключевые слова: аналитическое решение, численное решение, уравнение Лапласа, уравнение Пуассона, метод потенциалов в теории теплопередачи и механике сплошной среды, метод конечных элементов.

1. Introduction

For solving complex engineering problems, it is necessary to have methods that be computationally effective. Ideally, an effective computational method should have the following features:

1. It should have a sound mathematical as well as physical basis (i.e., yield convergent solutions and be applicable to practical problems).
2. It should not have limitations with regard to the geometry, the physical composition of the domain, or the nature of the ‘loading’.
3. The formulative procedure should be independent of the shape of the domain and the specificity of the boundary conditions.
4. The method should be flexible enough to allow different degrees of approximation without reformulating the entire problem.
5. It should involve a systematic procedure that can be automated for use on a computer.

The finite element method is a technique in which a given domain is represented as a collection of simple domains called finite elements, so that it is possible to systematically construct the approximation functions needed in a variational or weighted-residual approximation of the solution of a problem in each element (Hughes [1], Lewis et al. [2], Zienkiewicz-Taylor [3, 4], Ciarlet [5–7]). Thus, the finite element method differs from the traditional Rayleigh-Ritz, Galerkin, least squares, collocation, and other weighted-residual methods in the manner in which the approximation functions are constructed. But this difference is responsible for the following three basic characteristics of the finite element method:

1. Division of whole into parts, which allows representation of geometrically complex domains as collections of geometrically simple domains that enable a systematic derivation of the approximation functions.
2. Derivation of approximation functions over each element; the approximation functions are often algebraic polynomials that are derived using interpolation theory.

3. Assembly of elements, which is based on continuity of the solution and balance of internal fluxes; the assemblage of elements represents a discrete analog of the original domain, and the associated system of algebraic equations represents a numerical analog of the mathematical model of the problem being analyzed.

These three features, which constitute three major steps of the FEM formulation, are already closely related. The geometry of the elements used to represent the domain of a problem should be such that the approximation functions can be uniquely derived. The approximation functions depend not only on the geometry, but also on the number and location of points, called nodes, in the element and the quantities to be interpolated (e.g., solution, or solution and its derivatives). Once the approximation functions have been derived, the procedure to obtain algebraic relations among the unknown coefficients (which give the values of the solutions at the nodes of finite elements) is exactly the same as that used in the Rayleigh-Ritz and weighted-residuals (Gelfand-Fomin [8], Weinstock [9]). The FEM not only overcomes the shortcomings of the traditional variational methods, but it is also endowed with the features of an effective computational technique.

2. Theoretical Basis

2.1. Mathematical Preliminaries

To understand how a differential equation set in a given bounded domain of the plane, is modeled by the use of the FEM, consider the following elliptic partial differential equation:

$$-\nabla \cdot (c \nabla u) + au = f \text{ on } \Omega, \quad (1)$$

where Ω is a bounded domain of the plane; $a(x, y)$, $c(x, y)$, $f(x, y)$ and the unknown $u(x, y)$ are functions defined on Ω . The specified boundary conditions are a combination of and its normal derivative on the boundary:

- *Dirichlet*: $hu = r$ on $\partial\Omega$.
- *Generalized Neumann*: $\vec{n} \cdot (c\nabla u) + qu = g$ on $\partial\Omega$.
- *Mixed*: applicable only to differential partial equations system.

The vector $\vec{n}$ is the outer unit normal vector, $g(x, y), q(x, y), h(x, y)$ and $u(x, y)$ are functions defined on $\partial\Omega$.

For the discretization (division) of Ω in subdomains, triangles are used (Hutton [10], Bhatti [11], Chandrupatla [12]). If $u_h(x, y)$ is a linear polynomial in two variables, i.e., if $u_h(x, y) = \alpha_1 + \alpha_2 x + \alpha_3 y$ inside each triangle, it is not clear what a second derivative term means. Inside of the triangle, ∇u_h is a constant (because u_h is flat), and thus the second derivative vanishes. At the edges of the triangles, $c\nabla u_h$ is in general discontinuous, and further derivatives make no sense. Since u_h is only an approximation, it follows that:

$$\int_{\Omega} [(c\nabla u_h) \nabla v + au_h v] dx dy - \int_{\partial\Omega} \vec{n} \cdot (c\nabla u_h) v ds = \int_{\Omega} f v dx dy, \quad \forall v, \quad (4)$$

where $\partial\Omega$ is the boundary of Ω , and ds is the arclength differential on the boundary. Note that the integrals of this formulation are well-defined even if u_h and V are piecewise linear functions.

Boundary conditions are included in the following way: if u_h is known at some boundary points

$$\int_{\Omega} [(c\nabla u_h) \nabla v + au_h v] dx dy - \int_{\partial\Omega_1} qu_h v ds = \int_{\Omega} f v dx dy + \int_{\partial\Omega_1} g v ds, \quad \forall v. \quad (5)$$

In Eq. (5) $\partial\Omega_1$ is the part of boundary with Neumann conditions. The test functions V must be zero on $\partial\Omega - \partial\Omega_1$.

Any continuous piecewise linear u_h is represented as a linear combination

$$u_h(x, y) = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i(x, y),$$

where ϕ_i are piecewise continuous functions, and C_i are scalar coefficients. Choose ϕ_i like a tent, such that it has the height 1 at the node i and the height 0 at all other nodes. For any fixed v , the FEM formulation yields an algebraic equation in the unknowns C_i . It is necessary to determine N unknowns, so N different instances of V are needed. What better candidates than $v = \phi_j$, $j = 1, 2, \dots, N$? This gives a linear system $KC = F$, where the matrix K and the right-hand vector F contains integrals in terms of functions ϕ_i , ϕ_j and the coefficients defining the problem: c , a , f , q and g . The solution vector C contains the expansion coefficients of u_h , which are also the values of u_h at each node.

$$-\nabla \cdot (c\nabla u_h) + au_h - f = R(x, y) \neq 0, \quad (2)$$

where R is called the residual.

What is looked for is the best approximation of u in the class of continuous piecewise polynomials.

Therefore, the equation for u_h is tested against all possible functions $v(x, y)$ of that class. Testing formally means to multiply the residual against any function and integrate, i.e., determine u_h such that:

$$\int_{\Omega} [-\nabla \cdot (c\nabla u_h) + au_h - f] v dx dy = 0 \quad (3)$$

for all possible V . The functions V are usually called *test functions*.

The Eq. (3) is integrated by using Green's formula (Evans [13]). Therefore, u_h should satisfy:

(Dirichlet and boundary conditions), the test functions are restricted to $v = 0$ in those points and require u_h to attain the desired value at those points. At all other points, generalized Neumann conditions are imposed, i.e., $(c\nabla u_h) \cdot \vec{n} + qu_h = g$. The FEM formulation reads: find u_h such that

3. Computational aspects of FEM

From previous exposition, it is deduced that for the FEM applications, computer programs that help in the many calculations involved in such method are needed. The following are the main steps that are necessary for solving through FEM, physical problems that are governed by partial differential equations (case of the present work):

1. **Preprocessing.** In this step the following is considered:

- **Meshing:** the bidimensional region Ω is divided in triangles. It is necessary to have a computer program for this task.
- Geometrical and physical data related with the problem at hand.
- The assemble of triangular element equations for obtaining the final system of algebraic equations. For linear problems, this system is linear.

2. **Processing.** This consists in the solution of equations system for obtaining the nodal values of the scalar quantity that is being approximated.

3. **Postprocessing.** Calculation of solution gradients and other variables of interest; and presentation of results in tabular or graphical form.

To solve the problems of this paper, a Matlab® based program was written that implements the main steps of FEM.

4. Examples

4.1. Example 1

4.1.1. Statement

Determine the velocity distribution for the irrotational flow of an ideal fluid around a cylindrical body, 40 mm in diameter, centered between two parallel walls which are 80 mm apart. The fluid has a uniform velocity of 40 mm/s at a location far removed from the cylinder (see Figure 1).

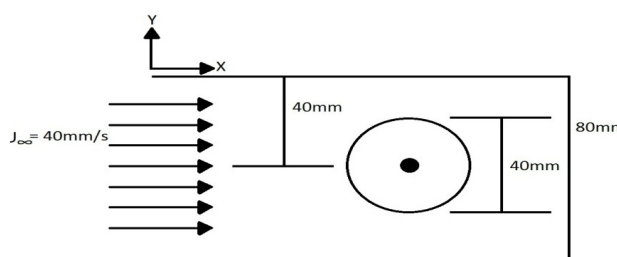


Fig. 1. Flow around cylindrical body.

4.1.2. Mathematical model

For a dimensional and incompressible flow, the continuity equation (Cengel-Cimbala [14], Reddy [15]) is written as:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad (6)$$

where u and v are the vertical and horizontal components of the velocity $\mathbf{V}$ of the fluid. The flow is called irrotational, if $\omega = 0$, which implies:

$$\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x} = 0. \quad (7)$$

The irrotational flow of an ideal fluid may be formulated in terms of a stream function or in terms of a potential velocity. The potential formulation is used here.

The potential velocity, $\phi(x, y)$, is defined by:

$$u = -\frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad v = -\frac{\partial \phi}{\partial y}. \quad (8)$$

From Eq. (8), it follows that:

$$\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial^2 \phi}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} = 0. \quad (9)$$

Eq. (9) means that the irrotational condition, Eq. (7), is satisfied automatically.

From continuity equation (6), it is obtained:

$$-\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0 \quad (10)$$

or

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0. \quad (11)$$

The Eq. (11) is the bidimensional Laplace equation. The normal component to fixed boundary is:

$$V_n = \frac{\partial \phi}{\partial n} = 0 \quad (12)$$

or

$$V_n = \frac{\partial \phi}{\partial x} \cos \theta + \frac{\partial \phi}{\partial y} \sin \theta = 0. \quad (13)$$

In polar coordinates, the function $\phi(x, y)$ satisfies the following BVP (Edwards [16]):

$$\begin{cases} r^2 \phi_{rr} + r \phi_r + \phi_{\theta\theta} = 0, & r > 0 \\ \lim_{r \rightarrow \infty} [\phi(r, \theta) - U_\infty r \cos \theta] = 0, \\ \phi(R, \theta) = 0, \quad \phi(r, \theta) = \phi(r, -\theta). \end{cases} \quad (14)$$

Using the separation variables method, the solution of BVP (14) (Asmar [17]) is:

$$\phi(r, \theta) = U_\infty \left(r + \frac{R^2}{r} \right) \cos \theta. \quad (15)$$

It is possible, from (15), to derive expressions for u , v , u_r , u_θ , r , θ being the polar coordinates, R the cylinder radius, and U_∞ is the velocity of approximation of the fluid to cylinder.

4.1.3. Solution

The triangular mesh that was used for the solution of the problem is shown in Figure 2. The mesh has 445 nodes and 64 triangular elements. The boundary conditions of the problem are shown in Figure 3. The symmetry of the geometrical configuration makes possible to analyze a cylinder quadrant.

A form to validate the solution obtained from FEM is to compare its solution with the value $U_\infty = 40 \text{ mm/s}$ in the left border of Figure 2 where are located the nodes 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44 and 45.

In these nodes, the horizontal component of the velocity has the following values:

40.99 40.52 40.45 40.24 40.03 39.89 39.81 39.67 39.31

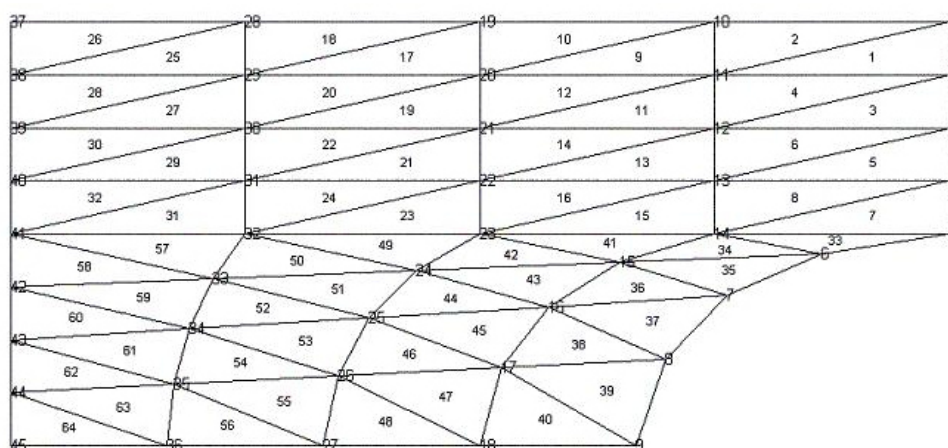


Fig. 2. Triangular mesh for Example 1.

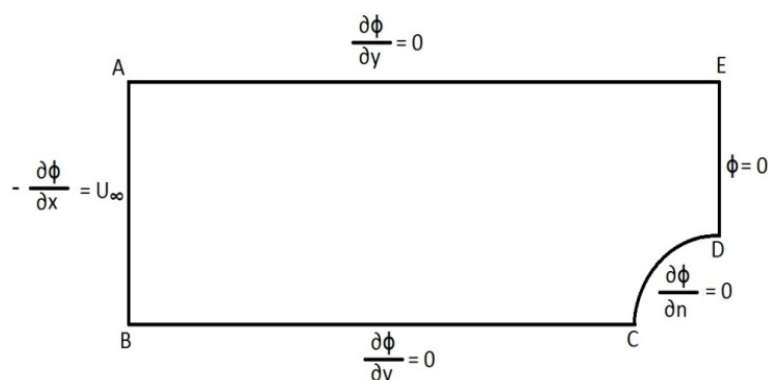


Fig. 3. Boundary conditions for the potential formulation.

These values are close to the value $U_{\infty} = 40 \text{ mm/s}$. Therefore, the FEM solution is a good approximation to the solution of the considered problem.

4.2. Example 2

4.2.1. Statement

Use the FEM to calculate the temperature distribution in the dimensional body shown in Figure 4 and compare its results with the analytical solution.

4.2.2. Mathematical model

The mathematical model of the problem is the bidimensional Laplace equation $\nabla^2 T = 0$, where $T = T(x, y)$, is the temperature. The boundary conditions consist of specified temperature in inferior border and insulation in superior border; the left border is subjected to a heat flux, and the right, to convection with specified surrounding temperature.

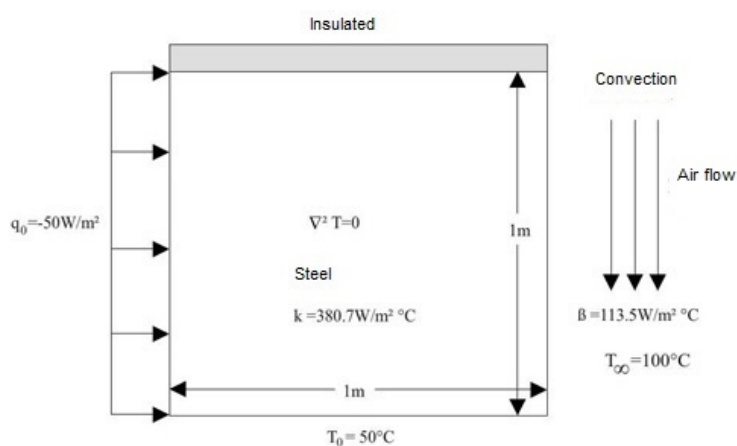


Fig. 4. Graphics for Example 2.

4.2.3. Solution

By using the separation of variable method (Asmar [17]), the analytical solution of the problem is:

$$T(x, y) = T_0 + \frac{4\beta(T_\infty - T_0)}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\text{Sen} \left[(2n+1)\pi \frac{y}{2b} \right] \text{Cosh} \left[(2n+1)\pi \frac{x}{2b} \right]}{(2n+1) \left[(2n+1) \frac{\pi}{2b} \text{Senh} \left[(2n+1) \frac{\pi a}{2b} \right] + \beta \text{Cosh} \left[(2n+1) \frac{\pi a}{2b} \right] \right]} \times$$

$$\frac{4bM_1}{k\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\text{Sen} \left[(2n+1) \frac{\pi y}{b} \right] \left\{ \text{Cosh} \left[(2n+1) \frac{\pi x}{b} \right] - \text{Tanh} \left[(2n+1) \frac{\pi a}{b} \right] \text{Senh} \left[(2n+1) \frac{\pi x}{b} \right] \right\}}{(2n+1)^2 \text{Tanh} \left[(2n+1) \frac{\pi a}{b} \right]} \quad (16)$$

Now, the solution by FEM is presented. Figure 5 shows the triangular mesh of region in Figure 4. The mesh has 121 nodes and 200 triangular elements.

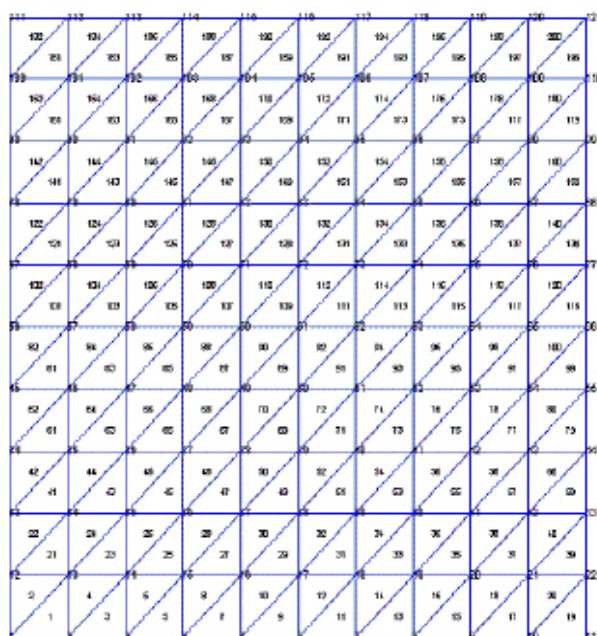


Fig. 5. Triangular mesh for the Example 2.

In Table 1 the analytical and FEM solution for 18 nodes are shown. This table shows the good agreement between

FEM and analytical solution. In particular, the FEM solution reproduces the temperatures specified in the nodes.

Table 1. Analytical and FEM solutions for Example 2

Node	X (m)	Y (m)	T _{FEM} , °C	T _{exac.} , °C	Error	Node	X (m)	Y (m)	T _{FEM} , °C	T _{exac.} , °C	Error
1	0.0	0.0	50.00	50.0	0.00	10	0.9	0.0	50.00	50.0	0.00
2	0.1	0.0	50.00	50.0	0.00	11	1.0	0.0	50.00	50.0	0.00
3	0.2	0.0	50.00	50.0	0.00	12	0.0	0.1	50.68	50.67	-0.10
4	0.3	0.0	50.00	50.0	0.00	13	0.1	0.1	50.69	50.69	0.00
5	0.4	0.0	50.00	50.0	0.00	14	0.2	0.1	50.72	50.72	0.00
6	0.5	0.0	50.00	50.0	0.00	15	0.3	0.1	50.77	50.77	0.00
7	0.6	0.0	50.00	50.0	0.00	16	0.4	0.1	50.84	50.85	0.01
8	0.7	0.0	50.00	50.0	0.00	17	0.5	0.1	50.95	50.96	0.01
9	0.8	0.0	50.00	50.0	0.00	18	0.6	0.1	51.08	51.11	0.03

4.3. Example 3

4.3.1. Statement

Use the FEM to calculate the temperature distribution in the dimensional body shown in Figure 6. The dimensions of the body are 5×12 m.

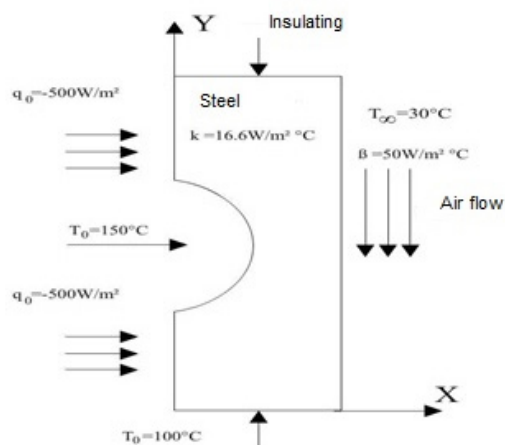


Fig. 6. Graphics for Example 3.

4.3.2. Mathematical model

The partial differential equation that models the problem is the Poisson equation $\nabla^2 T = Q$, where $T = T(x, y)$, and Q is the heat generation in units of W/m^3 . The boundary conditions are: specified heat flux in the straight sides of left side and specified temperature in the curve part of the left side; the superior side is insulated; the inferior side has a specified temperature; and the right side has convection with surroundings. The value of Q will be specified later (see Solution).

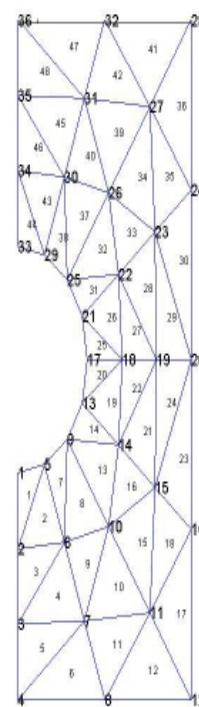


Fig.7. Triangular mesh for Example 3.

4.3.3 Solution

The figure 7 shows the triangular mesh for the bidimensional region of Figure 6. It has 36 nodes and 48 triangular elements. After discretization, nodal heat sources of $Q = 4000 \text{ W/m}^3$ are added to nodes 6, 18 and 31; and to elements 15 and 34. This problem does not have an analytical solution.

In Table 2 the results obtained by FEM are presented. As it is expected, the FEM solution reproduces the correct

Table 2. Nodal coordinates and temperatures for the Example 3

Node	X (m)	Y (m)	T, °C	Node	X (m)	Y (m)	T, °C
1	0.000	4.000	150.00	19	4.000	6.000	122.30
2	0.000	2.667	193.70	20	5.000	6.000	47.65
3	0.000	1.333	143.60	21	1.848	6.765	150.00
4	0.000	0.000	100.00	22	2.899	7.510	166.60
5	0.765	4.152	150.00	23	3.949	8.255	147.00
6	1.344	2.768	243.50	24	5.000	9.000	61.14
7	1.922	1.384	159.40	25	1.414	7.414	150.00
8	2.500	0.000	100.00	26	2.609	8.943	214.10
9	1.414	4.586	150.00	27	3.805	10.470	169.70
10	2.609	3.057	214.80	28	5.000	12.000	58.42
11	3.805	1.529	154.30	29	0.765	7.848	150.00
12	5.000	0.000	100.00	30	1.344	9.232	201.60
13	1.848	5.235	150.00	31	1.922	10.620	266.50
14	2.899	4.490	169.80	32	2.500	12.000	223.70
15	3.949	3.745	157.40	33	0.000	8.000	150.00
16	5.000	3.000	85.69	34	0.000	9.330	175.50
17	2.000	6.000	150.00	35	0.000	10.670	188.50
18	3.000	6.000	202.90	36	0.000	12.000	187.80

temperatures, where they are specified. The high temperatures are located in nodes or in the vertices of triangles, where heat sources are specified. The nodes with specified heat source are 6, 18, and 31, and the corresponding temperatures are 243.5, 202.9 and 266.5 °C. The elements with specified heat source are 15 and 34. The vertices of element 15 are the nodes 10, 11 and 15, and their temperatures are 214.8, 154.3 and 157.4 °C. The vertices of element 34 are the nodes 23, 26 and 27, and their temperatures are 147, 214.1 and 169.7 °C. The maximum temperature is located at node 31 with value 266.5 °C that corresponds to a node with a specified heat source. The above considerations permit to conclude that the FEM solution is correct.

References:

1. Hughes T.J.R. The finite element method. New York: Dover Publ., Inc., 2000. 704 p.
2. Lewis R.W., Nithiarasu P., Seetharamu K. Fundamental of the finite element method for heat and fluid flow. John Wiley & Sons, Ltd., 2004. 358 p.
3. Zienkiewicz O.C., Taylor R.L. El método de los elementos finitos. Vol. 1. Cuarta Edición. CIMME. Madrid, McGraw-Hill, 1994. 649 p. (in Span.) [Zienkiewicz O.C., Taylor R.L. The Finite Element Method, volume 1. McGraw-Hill, London, 4th edition, 1989].
4. Zienkiewicz O.C., Taylor R.L. El método de los elementos finitos. Vol. 2. Cuarta Edición. CIMME. Madrid, McGraw-Hill, 1994. 446 p. (in Span.) [Zienkiewicz O.C., Taylor R.L. The Finite Element Method, volume 2. McGraw-Hill, London, 4th edition, 1991].
5. Ciarlet P. The finite element method for elliptic problems. North-Holland Publishing Company, 1980. 529 p.
6. Kwon Young W., Bang Hyochong. The finite element method. CRC Press, 2000. 590 p.
7. Chen Zhanxin. Finite element methods and their applications. New York: Springer, 2005. 424 p.
8. Gelfand I.M., Fomin S.V. Calculus of variations.

About the authors:

Luis A. Toro, Ph.D., Associate Professor, National University of Colombia (headquarters Manizales, Cra 23 # 64-60, Colombia); Full Professor, Autonomous University of Manizales (Manizales, Cra 21 #38-52, Caldas, Colombia). E-mail: latoroc@unal.edu.co

Carlos A. Cardona, Ph.D. (Eng.), Professor of the Chair of Chemical Engineering, Institute of Biotechnology and Agroindustry, National University of Colombia (headquarters Manizales, Manizales-Caldas, Colombia). E-mail: ccardonaal@unal.edu.co

Yury A. Pisarenko, D.Sc. (Eng.), Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: pisarenko_yu@mail.ru

Anastasiya V. Frolkova, Ph.D. (Eng.), Associate Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: frolkova_nastya@mail.ru. ORCID 0000-0001-5675-5777. Researcher ID N-4517-2014.

5. Conclusions

The finite element method is a numerical procedure for approximating the solution of complex problems governed by differential equations that are partial differential equations in the presented examples of this paper. Three important problems in chemical engineering were presented and solved by means of FEM.

Two problems solved by FEM have analytical solutions, and both solutions were compared. The FEM solution has a good agreement with the analytical solution. The Example 3, a complex problem of heat transfer, does not have an analytical solution, but based on the analysis of the solution, it may be concluded that the FEM solution is correct.

Mineola, New York: Dover Publ., 2000. 240 p.

9. Weinstock R. Calculus of variations, with applications to physics and engineering. New York: Dover Publ., 1974. 334 p.

10. Hutton D.V. Fundamentals of finite element method. Mc Graw Hill Higher Education, 2004. 494 p.

11. Bhatti M.A. Fundamentals of finite element analysis and applications. John Wiley and Sons, Inc., 2005. 720 p.

12. Chandrupatla T.R., Belegundu A.D. Introducción al estudio del elemento finito en ingeniería, segunda edición. Prentice Hall, 1999. 462 p. (in Span.)

13. Evans L.C. Partial differential equations. Berkeley Mathematics, 1994. 662 p.

14. Cengel Y.A., Cimbala J.M. Mecánica de fluidos: Fundamentos y aplicaciones. McGraw Hill, 2006. 997 p. (in Span.)

15. Reddy J.N. An Introduction to the finite element method. McGraw Hill, Inc., 1993. 672 p.

16. Edwards H.C., Penny D.E. Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera. Cómputo y modelado. Cuarta edición. Prentice Hall, 2009. 827 p. (in Span.)

17. Asmar N. Partial differential equations and boundary value problems. Upper Saddle River, Jersey, 2000. 816 p.

Об авторах:

Торо Луис Альберто, доктор философии, доцент, Национальный университет Колумбии (штаб-квартира Манисалес, Манисалес-Кальдас, Колумбия); Автономный университет Манисалеса (Колумбия). E-mail: latoroc@unal.edu.co

Кардона Карлос Ариэль, доктор философии, профессор кафедры химической инженерии Института биотехнологии и агропромышленности, Национальный университет Колумбии (штаб-квартира Манисалес, Манисалес-Кальдас, Колумбия). E-mail: ccardonaal@unal.edu.co

Писаренко Юрий Андрианович, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: pisarenko_yu@mail.ru

Фролкова Анастасия Валериевна, кандидат технических наук, доцент, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86). E-mail: frolkova_nastya@mail.ru. ORCID 0000-0001-5675-5777. Researcher ID N-4517-2014.

For citation: Toro L.A., Cardona C.A., Pisarenko Yu.A., Frolkova A.V. The finite element method (FEM): An application to fluid mechanics and heat transfer. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(4): 17-25.

Для цитирования: Toro L.A., Cardona C.A., Pisarenko Yu.A., Frolkova A.V. The finite element method (FEM): An application to fluid mechanics and heat transfer // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 4. С. 17–25.

ХЛОРОПРЕНОВЫЙ КАУЧУК: ПРИМЕНЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ

Ю.А.Трегер¹, К.А. Морозов^{1,2,@}, Г.С. Дасаева¹, А.К. Фролкова²

¹Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва 119571, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

@ Автор для переписки, e-mail: kamorozov@mitht.ru

Полихлоропрен имеет широкое применение в качестве каучука специального назначения в таких отраслях, как автомобилестроение, строительство, текстильная промышленность. Хлоропреновый каучук занимает значительную долю на рынке эластомеров благодаря своим свойствам. В последние годы ожидается постепенный рост спроса на хлоропреновые каучуки. Наиболее ярко эта тенденция просматривается в регионах с развитой автомобильной промышленностью. Мировые лидеры в производстве хлоропреновых каучуков и латексов демонстрируют свою заинтересованность в увеличении производственных мощностей. В России хлоропреновый каучук не производится, спрос полностью удовлетворяется за счет импорта.

В данной работе рассмотрены и проанализированы существующие в мировой практике основные промышленные способы получения хлоропрена-мономера, базирующиеся на различном исходном сырье: ацетилене и бутадиене-1,3. Приведены достоинства и недостатки каждого из указанных способов получения хлоропрена-мономера. Предложены технические решения по усовершенствованию технологии получения хлоропрена-мономера для стадий хлорирования бутадиена-1,3 и дегидрохлорирования 3,4-дихлорбутена-1 в колонном аппарате. Описан усовершенствованный процесс получения хлоропренового каучука из бутадиена-1,3. Разработка современной технологии производства хлоропренового каучука на базе отечественного сырья позволит получать целевой продукт высокого качества, что приведет к исключению его импорта.

Ключевые слова: хлоропрен-мономер, ацетилен, бутадиен-1,3, винилацетилен, дихлорбутены, жидкофазное хлорирование, дегидрохлорирование, эмульсионная полимеризация, хлоропреновый каучук, латекс.

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-4-26-38

CHLOROPRENE RUBBER: APPLICATION AND PRODUCTION

Yu.A. Treger¹, K.A. Morozov^{1,2,@}, G.S. Dasaeva¹, A.K. Frolkova²

¹Scientific Research Engineering Center "Sintez", Moscow 119571, Russia

²MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@ Corresponding author e-mail: kamorozov@mitht.ru

Polychloroprene is widely used as a special-purpose rubber in such industries as automotive, construction, textile industry. Chloroprene rubber takes a significant share in the market of elastomers due to its properties. In recent years, a gradual increase in demand for chloroprene rubbers is expected. This trend is most clearly seen in regions with a developed automotive industry. World leaders in the production of chloroprene rubbers and latex demonstrate their interest in increasing production capacity. In Russia, chloroprene rubber is not produced, the demand is completely met by import. In

this paper, the main industrial methods for the production of chloroprene monomer, based on various feedstocks: acetylene and butadiene-1,3, exist in the world practice. Advantages and disadvantages of each of the above methods for producing chloroprene monomer are given. Technical solutions for the improvement of the chloroprene-monomer preparation technology for the steps of chlorination of butadiene-1,3 and dehydrochlorination of 3,4-dichlorobutene-1 in a column apparatus are proposed. An improved process for the preparation of chloroprene rubber from butadiene-1,3 is described. The development of a modern technology for the production of chloroprene rubber based on domestic raw materials will make it possible to obtain a high-quality target product, which will lead to the exclusion of its imports.

Keywords: chloroprene-monomer, acetylene, butadiene-1,3, vinylacetylene, dichlorobutenes, liquid-phase chlorination, dehydrochlorination, emulsion polymerization, chloroprene rubber, latex.

Хлоропреновые каучуки относятся к синтетическим каучукам специального назначения благодаря комплексу специфических свойств, обусловленных присутствием в их макромолекулах атомов хлора. Они характеризуются устойчивостью к растворителям и маслам, стойкостью к озону, солнечному свету, погодным воздействиям, старению. Хлоропреновые каучуки отличаются хорошими механическими свойствами: высокой прочностью на растяжение, упругостью. Они пригодны для эксплуатации при температурах от -25 °С до 90 °С, кратковременно до 110 °С (специальные марки: от -40 °С до 110 °С, кратковременно до 140 °С). Хлоропреновые каучуки огнестойки, не поддерживают горения. Газопроницаемость резин из хлоропреновых каучуков ниже, чем резин из неполярных изопреновых, бутадиеновых каучуков.

Хлоропреновые каучуки играют важную роль в мировой экономике. Ключевыми областями применения являются автомобилестроение, текстильная и

химическая промышленность, строительство и потребительские товары.

Основная часть хлоропренового каучука идет на производство резинотехнических изделий, главным образом трансмиссионных и конвейерных лент, ремней, рукавов, а также деталей, эксплуатируемых в контакте с агрессивными средами: уплотнителей, шлангов, прорезиненных тканей, защитных покрытий, оболочек проводов и кабелей. Значительное промышленное значение имеют клеи на основе хлоропренового каучука и хлоропреновые латексы.

Рынок хлоропренового каучука оценивается как устойчивый. Ожидается, что сегмент применения модифицированных клеев на рынке хлоропренового каучука будет охватывать основную долю общего спроса из-за увеличения потребления в строительстве и автомобильной промышленности. Производство промышленных резиновых изделий, включая прокладки, ремни и шланги, являются самым быстрорастущим сегментом в результате роста обрабатывающей промышленности во всем мире.

Таблица 1. Мировой спрос на хлоропреновый каучук по регионам (в тыс. тонн) и ожидаемые темпы роста¹

Район	2000	2005	2010	2014	2020*	2025*	2030*	2040*	Совокупный средний темп роста (CAGR), %
Азия	122	146	167	163	178	197	215	245	1.6
Северная Америка	63	59	64	66	68	69	70	72	0.3
Западная Европа	63	74	80	80	83	86	87	90	0.5
Восточная Европа	9	13	11	10	12	14	17	21	2.9
Южная Америка	16	14	16	18	20	22	24	27	1.7
Ближний Восток / Африка	7	10	11	7	8	9	10	11	1.7
Всего:	280	317	350	344	370	397	423	466	1.2

* прогноз

В долгосрочной перспективе спрос на хлоропреновый каучук, вероятно, вырастет приблизительно на 1.2% в год, с объемами потребления, увеличивающимися с 344 тыс. тонн в 2014 г. до приблизительно 423 тыс. тонн в 2030 г. (табл. 1). Северная Америка и Западная Европа, где рынки уже насыщены, по-ви-

димому, вырастут незначительно: 0.3–0.5%. По мере увеличения спроса в автомобильной промышленности и на клеевую продукцию производство полихлоропреновых продуктов конечного использования переместится в более дешевые производственные регионы. В прогнозируемый период (2015–2040 гг.)

¹Assessment of Technical and Financial Viability of Nairit Chemical Plant Operation. Jacobs Consulting Ltd., 2015. 205 p.

спрос на хлоропреновые каучуки в Азии, а также в регионе Ближний Восток/Африка, как ожидают, вырастет на 1.7%. Расширение деятельности в области инфраструктуры, главным образом в Индии и Китае, увеличение автомобильного сектора в Индии, Китае, Малайзии, Таиланде будет стимулировать рост региональных рынков.

Мировая мощность производства хлоропреновых каучуков снизилась. В 2014 г. мировая мощность производства хлоропреновых каучуков составляла 400 тыс. тонн (табл. 2). В 2000–2014 гг. наблюдалось сокращение/закрытие основных производств в Северной Америке и Западной Европе. Американские компании-производители хлоропренового каучука DuPont и Dow объединялись, и на паритетных нача-

лах была создана компания DuPont Dow Elastomers. В 2015 г. состоялась продажа подразделения Неопрена (полихлоропрена) японской компании Denka Performance Elastomer, которая представляет собой совместное предприятие, на 70% контролируемое японской фирмой Denki Kagaku Kogyo KK, остальные активы принадлежат Mitsui & Co. Немецкая компания Lanxess, располагающая мощностью производства 83 000 тонн в год, включая хлоропреновый каучук и латекс, является единственным производителем продукта в Западной Европе. Завод по производству хлоропренового каучука мощностью 43 000 тонн в год, принадлежащий французской компании Enichem, из-за ухудшающихся экономических условий был закрыт в 2005 году.

Таблица 2. Мощности производства полихлоропреновых каучуков по странам¹

Компания	Страна	Мощность производства в 2014 г., тыс. т/год	Доля в мировом производстве, %
“Lanxess”	Германия	83	21
“Denki Kagaku Kogyo K.K.” (Denka) / “Mitsui JV USA”	Япония / США	175	38
“Tosoh Corporation”	Япония	34	9
“Showa Denko”	Япония	23	6
“Shanxi Synthetic Rubber Group Co Ltd.” / “Nairit”	Китай / Армения	50	10
“Chongqing Changshou Chemical Co., Ltd.”	Китай	30	8
Китайские компании	Китай	5	1
Всего:		400	100

В своем пресс-релизе² компания Arlanxeo (дочерняя структура компании Lanxess) сообщила о намерении расширить производство на 70 тыс. тонн в год на территории своего завода в Дормагене (Германия) к концу 2019 года, что свидетельствует о развитии рынка и востребованности продукта.

В то же время новые мощности были освоены в Китае и расширены существующие производства в Японии. Япония является доминантным производителем хлоропреновых каучуков, ей принадлежит 60% мирового рынка, в производстве хлоропреновых латексов лидирует Германия^{3,4}.

Северная Америка является нетто-импортером после закрытия своих заводов. Западная Европа является нетто-экспортером, поскольку из-за насыщенности рынка в регионе спрос упал. Ближний Восток, Африка и Южная Америка в настоящее время не имеют своих мощностей производства хлоропренового каучука и, следовательно, являются нетто-импортерами этого продукта. Отсутствие производства

хлоропренового каучука в Восточной Европе из-за закрытия завода «Наирит» в Армении привело к тому, что этот регион стал исключительно импортером.

НПО «Наирит» (Армения) являлось монопольным производителем хлоропренового каучука на территории СССР. Получение хлоропрена-мономера было освоено обоими известными способами – на основе ацетилена и бутадиена. Эмульсионный хлоропреновый каучук выпускался под торговым названием «наирит». В 1980 г. был осуществлен пуск производства хлоропрена из бутадиена. До конца 1980-х годов продукция завода занимала около 10-12% мирового рынка синтетического каучука. В 2006 г. 90% акций компании «Наирит» были проданы британскому консорциуму Rhainville Property Ltd. Предприятие «Наирит», выпускающее синтетический каучук, несколько раз закрывалось и в 2014 г. полностью прекратило работу.

В Российской Федерации хлоропреновый каучук не производится. Весь спрос отечественной промыш-

²Press Release Arlanxeo Holding B.V. от 22 января 2018 г. [Электронный ресурс] Режим доступа <http://arlanxeo.com/en/media/press-releases/arl-arlanxeo-to-expand-production-capacities-for-chloroprene-rubber/>

³The Observatory of Economic Complexity of MIT Media Lab – Chloroprene (chlorobutadiene) rubber (CR) except latex 2018 [Электронный ресурс] Режим доступа <https://atlas.media.mit.edu/en/profile/hs92/400249/>

⁴The Observatory of Economic Complexity of MIT Media Lab – Chloroprene (chlorobutadiene) rubber (CR) latex 2018 [Электронный ресурс] Режим доступа <https://atlas.media.mit.edu/en/profile/hs92/400241/>

ленности удовлетворяется за счет импорта хлоропренового каучука (рис. 1). Более половины импортных поставок этого продукта в Россию приходилось на предприятие «Наирит» до его закрытия. В настоящее время основными поставщиками хлоропренового каучука в России являются Германия и Япония.

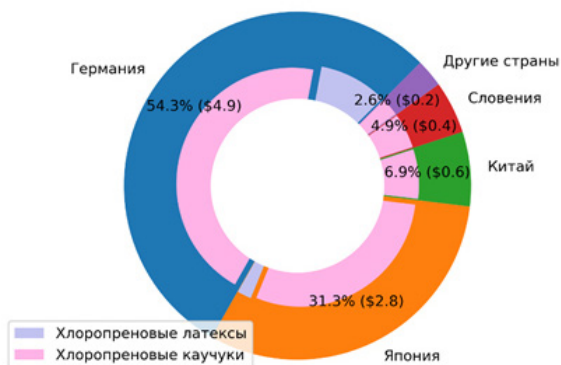


Рис. 1. Структура импорта в Россию хлоропреновых полимеров по странам-поставщикам в 2016 году, % (млн. \$)^{3,4}.

По имеющимся данным объем потребления хлоропренового каучука в России оценивается на уровне 3-4 тыс. тонн⁵. Отмечен рост потребления хлоропренового каучука в период с 2015 по 2016 год на 7.1%.

В России хлоропреновый каучук применяется для получения резиновых смесей, характеризующихся повышенной адгезией к металлу. Они широко используются как для гражданских целей, так и в оборонной промышленности. На основе хлоропренового каучука производят контактные универсальные клеевые композиции, применяемые для склеивания различных материалов (резин, металлов, стекла, кожи, керамики, дерева, тканей и пр.).

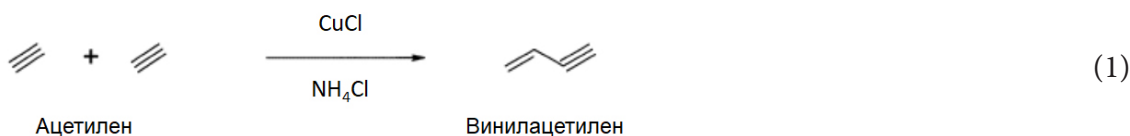
Существующие в РФ производства резинотехнических изделий, композиционных материалов и волокон,

клеев базируются на импортном хлоропреновом каучуке и латексе. Разработка современной технологии производства хлоропренового каучука из отечественного сырья – бутадиена и хлора предполагает последовательное превращение исходного сырья в целевые продукты, сферы использования которых характеризуются высокой технической и социальной эффективностью. Отсутствие отечественного производства хлоропреновых каучуков является сдерживающим фактором при расширении производства полихлоропреновой продукции, потребность в которой на российском рынке стабильно растет. Создание отечественного производства хлоропреновых каучуков позволит обеспечить импортозамещение исходного сырья для получения продуктов конечного использования на их основе. Это приведет к увеличению объемов производства и расширению ассортимента выпускаемой продукции, а также к исключению критической зависимости от внешних поставок аналогичного материала и надежно обеспечит выполнение госзаказов по разработке новых производств современных синтетических каучуков.

Основным промышленным способом получения хлоропреновых каучуков является эмульсионная полимеризация хлоропрена-мономера. Промышленное производство хлоропрена-мономера базируется на применении в качестве исходного сырья ацетилена или бутадиена.

Синтез хлоропрена-мономера на основе ацетилена осуществляется в две стадии: первая стадия – получение винилацетилена каталитической димеризацией ацетилена, вторая – гидрохлорирование винилацетилена с получением хлоропрена [1].

Процесс димеризации ацетилена – реакция (1), проводится при небольшом избыточном давлении (0.15 МПа) и температуре 65–85 °С в присутствии катализатора – раствор хлоридов меди(I) и аммония в соляной кислоте – в реакторе барботажного типа.



Ацетилен, используемый в качестве исходного сырья, в зависимости от способа получения, должен отвечать следующим требованиям (табл. 3).

Содержание в исходном ацетилене кислорода, который может образовывать взрывчатые пероксидные соединения, имеет особое значение для безопасного ведения процесса димеризации. Для предотвращения образования пероксидов часто добавляют ингибиторы: полифенолы, гидрохинон, ароматические амины.

Большое влияние на процесс димеризации ацетилена имеют активность катализатора, температура, время контакта, чистота ацетилена и кислотность среды.

Степень конверсии ацетилена поддерживается на уровне 25%. Селективность образования винилацетилена составляет 83-85%. Кроме винилацетилена, получается ряд побочных продуктов: дивинилацетилен, ацетальдегид, диацетилен, винилхлорид, метилвинилкетон, хлоропрен, а также продукты полимеризации и гидратации ацетилена.

⁵В центре внимания – хлоропреновый каучук. 2007 г. [Электронный ресурс] Режим доступа <http://www.newchemistry.ru/letter.php?nid=2520>.

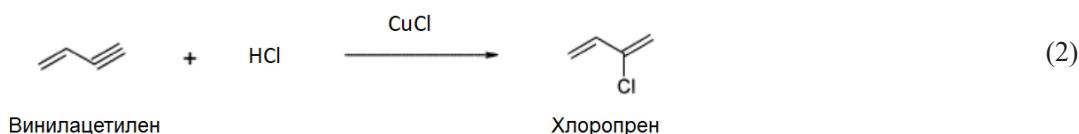
Таблица 3. Качественные показатели ацетилена, получаемого различными способами

Компоненты	Массовый состав ацетилена, полученного, %	
	пиролизом метана	из карбида кальция
Ацетилен, не менее	99.55	99.9
Примеси, не более:		
Фосфоросодержащие соединения	-	20 мг/м ³
Кислород	0.005	0.005
Диацетилен	0.003	-
Высшие гомологи ацетилена	0.27	-

Непрореагировавший ацетилен, выделенный из газовой смеси, полученной в процессе димеризации ацетилена, возвращают снова в цикл димеризации. Использование в процессе димеризации возвратного ацетилена, содержащего продукты его димеризации, приводит к образованию смолистых соединений, что отрицательно влияет на активность катализатора.

Выделенный из реакционной газовой смеси методом конденсации винилацетилен направляется на ректификацию. Винилацетилен-ректификат содержит не менее 99.9% основного компонента и до 0.01% ацетальдегида.

Процесс гидрохлорирования винилацетилена с получением хлоропрена – реакция (2), проводят в присутствии катализатора – водного солянокислого раствора хлоридов меди(I) и железа(II) при температуре 40–50 °С, избыточном давлении 0.02 МПа в адиабатических условиях. Отвод теплоты реакции и теплоты растворения хлористого водорода в растворе катализатора осуществляется за счет испарения продуктов реакции и уносимых ими паров воды. Для увеличения растворимости CuCl применяется хлорид аммония или солянокислый метиламин. Активность катализатора обусловлена концентрацией хлорида меди.



Кроме основной реакции получения хлоропрена, протекают и побочные реакции: гидрохлорирование хлоропрена до 1,3-дихлорбутена-2 и гидратация винилацетилена до метилвинилкетона. Образование дихлорбутена особенно нежелательно. При увеличении скорости подачи винилацетилена через катализатор выход дихлорбутена уменьшается.

Конверсия винилацетилена при гидрохлорировании 15–25%, выход хлоропрена на прореагировавший винилацетилен достигает 90–96%. Выход основного побочного продукта – дихлорбутена составляет 3–4%.

Выделенный непрореагировавший винилацетилен из смеси продуктов реакции в жидком виде возвращается в реактор. Хлоропрен, ацетальдегид и винилхлорид, содержащиеся в качестве примесей в возвратном винилацетилена, в условиях процесса гидрохлорирования превращаются в смолистые соединения. Образование и накопление последних в растворе катализатора снижает его активность. Для предотвращения образования взрывоопасных ацетиленидов меди в линию поступления винилацетилена подается соляная кислота.

Выделение чистого хлоропрена осуществляется последовательной ректификацией под вакуумом. Для предупреждения полимеризации хлоропрена при-

меняют ингибиторы. Осушенный хлоропрен-ректификат содержит 99.9% хлоропрена, 0.02% винилацетилена, 0.05% дихлорбутенов, остальное – ацетальдегид и винилхлорид.

Винил- и дивинилацетилены оказывают негативное влияние на свойства хлоропренового каучука, вызывая структурирование полимера. Содержание примесей в хлоропрене, синтезированном из ацетилена, строго регламентируется и контролируется (табл. 4).

Таблица 4. Состав хлоропрен-мономера, % масс.

Хлоропрен, не менее	99.8
Примеси, не более:	
Винилацетилен	0.1
Ацетальдегид + метилвинилкетон	0.1
Дихлорбутены	0.2
Дивинилацетилен	0.05
Влага	0.01
Кислотность (в расчете на HCl)	0.015
Полимеры	следы

Производство хлоропрена из ацетилена связано с трудностями из-за сильной коррозии на обеих стадиях, взрывоопасности ацетилена, диацетилена, винил- и дивинилацетиленов.

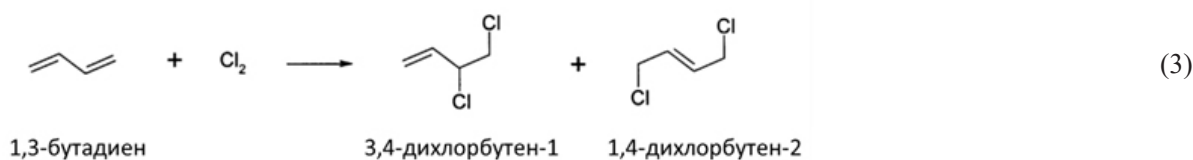
За прошедшее время способ получения хлоропрена-мономера на основе ацетилена был существенно усовершенствован, что позволило улучшить технико-экономические показатели, но значительно-го снижения капиталовложений достигнуто не было. Варьирование цен на ацетилен и на бутадиен позволило последнему вытеснить ацетилен в качестве исходного сырья в большинстве стран-производителей.

В мировой практике производство **хлоропрена-мономера из бутадиена** осуществляется по технологиям различных фирм. Разработкой способов производства хлоропрена-мономера занимались такие фирмы, как “DuPont” (США) [2], “Bayer AG” (Германия), “Toyo Soda” (Япония), “Denki Kagaku Kogyo” (Япония), “Distillers Co.” (Великобритания). Все разработанные технологии базируются на трех-

стадийном процессе получения хлоропрена-мономера: жидкофазное или паровое хлорирование бутадиена с получением смеси 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ) и 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ); каталитическая изомеризация 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен и дегидрохлорирование каустической содой 3,4-дихлор-1-бутена до хлоропрена. Отличия разработанных технологий заключаются в условиях и способах проведения отдельных стадий, сведения о которых весьма разрознены.

3,4-Дихлорбутен-1 из бутадиена можно получить тремя способами: газовой хлорацией, жидкофазным хлорированием в среде растворителя и жидкофазным хлорированием в среде бутадиена.

При этом протекает следующая целевая химическая реакция:



Данная реакция является экзотермической, ее тепловой эффект составляет 39 ккал/моль. Помимо основной реакции, протекают также побочные, приводящие к образованию: 1,2-дихлорбутана, 2,3,4-трихлорбутена-1, 1,1-дихлорбутена-2, 1,2,4-трихлорбутана-1, 1,2,3,4-тетрахлорбутана и др.

Процесс хлорирования бутадиена-1,3 осуществляют в паровой фазе при температуре 290–310 °С, давлении 0.1–0.7 МПа. Содержание кислорода и влаги (<0.01%) в исходном сырье: бутадиене и хлоре строго ограничивается. Бутадиен подается по отношению к хлору в большом избытке [3]. Мольное отношение Cl_2 к бутадиену колеблется от 1:5 до 1:50. Избыток бутадиена после выделения возвращают в хлоратор вместе со свежим бутадиеном. Конверсия бутадиена составляет 10–25%. Соотношение получаемых 3,4-дихлор-1-бутена и 1,4-дихлор-2-бутена приблизительно равно 0.7. Общий выход дихлорбутенов составляет 80–90% от прореагировавшего бутадиена. Побочные продукты на первой стадии включают соляную кислоту, 1-хлор-1,3-бутадиен, трихлорбутены и тетрахлорбутаны, димер бутадиена и продукты с более высокой температурой кипения. Смесь полученных дихлорбутенов, отделенная от непрореагировавшего бутадиена, хлористого водорода, направляется на стадию изомеризации.

Жидкофазное хлорирование бутадиена-1,3 осуществляется при температуре от -10 °С до 60 °С при атмосферном давлении в среде растворителя в присутствии катализатора – четвертичных хлоридов аммония, фосфония, сульфония. Процесс проводят в адиабатических условиях. Мольное соотношение по-

даваемых бутадиена и хлора (1–3):1. В качестве растворителя используются пергалогенированные алифатические углеводороды [4]; раствор бензонитрила, содержащий хлорид меди [5]; бутан, пентан или фторированные углеводороды [6, 7]; четыреххлористый углерод, содержащий диметилформамид [8]; хлористый этил [9], насыщенные углеводороды и трихлорэтилен [10], насыщенные углеводороды, имеющие 4–7 атомов углерода [11]. Предложен способ жидкофазного хлорирования бутадиена в среде самого реагента – бутадиена-1,3 [12–14]. Растворитель берется в количестве 4–8 молей на 1 моль бутадиена. После отделения непрореагировавший бутадиен и растворитель возвращаются в реактор. Суммарный выход дихлорбутенов достигает 98%, соотношение полученных 3,4-ДХБ и 1,4-ДХБ изменяется от 1.0 до 4.9.

Процесс парового хлорирования бутадиена в отличие от хлорирования в жидкой фазе проводится при высоких температурах в реакторах адиабатического или трубчатого типа с использованием большого избытка бутадиена. Взятый в большом избытке бутадиен играет роль теплоносителя, снимая тепло экзотермической реакции (~167.47 кДж/моль), а также ограничивает образование полихлорированных продуктов. Относительно низкая конверсия бутадиена за один проход приводит к рециркуляции огромного количества бутадиена, что в случае жидкофазного хлорирования не требуется. Хлорирование в паровой фазе в отличие от жидкофазного хлорирования характеризуется образованием повышенного количества нежелательных побочных продуктов,

таких как хлористый водород, полихлорбутаны, а также смолообразные соединения. Содержание полихлорбутанов колеблется в интервале от 5 до 10%. Смолообразные соединения накапливаются в реакторе парофазного хлорирования и под действием высокой температуры подвергаются коксованию с отщеплением хлористого водорода. В процессе жидкофазного хлорирования, осуществляемого при низких температурах, коксообразования не наблюдается. Селективность образования дихлорбутенов и соотношение 3,4-ДХБ/1,4-ДХБ при проведении жидкофазного хлорирования выше по сравнению с хлорированием бутадиена в газовой фазе.

Целесообразность использования жидкофазного или парофазного способа хлорирования бутадиена определяется соотношением двух основных факторов. Первый – величина эксплуатационных затрат и капиталовложений в оборудование, пред-

назначенное для выделения и возврата растворителя в случае жидкофазного хлорирования и бутадиена в случае хлорирования в паровой фазе. Следует также учитывать расходы на очистку хлоратора от кокса в случае хлорирования в паровой фазе. Вторым фактором – возможность интенсификации (увеличение съема дихлорбутенов с реакционного объема) процесса хлорирования, повышения выхода (избирательность образования) целевого 3,4-ДХБ в зависимости от условий проведения процесса хлорирования бутадиена.

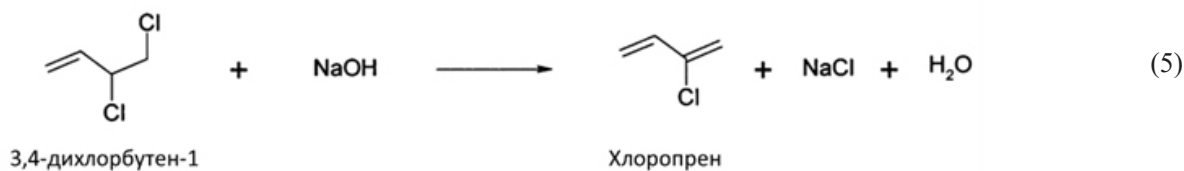
Как при хлорировании в паровой фазе, так и при жидкофазном хлорировании отмечается невысокая избирательность образования 3,4-дихлор-1-бутена, что делает необходимым проведение стадии изомеризации побочного 1,4-дихлор-2-бутена (реакция 4) с получением дополнительного количества целевого продукта [15].



Процесс изомеризации осуществляется в жидкой фазе при температуре 60–120 °С и давлении 55–65 кПа в присутствии катализатора – солей меди (хлорид, нафтенат). Реакционная смесь в реакторе изомеризации постоянно циркулирует, а из верха реактора в паровой фазе непрерывно отводится смесь, обогащенная 3,4-дихлор-1-бутеном. Непрореагировавший 1,4-дихлор-2-бутен, температура кипения которого выше, чем у 3,4-дихлор-1-бутена, отделяется методом ректификации и возвращается в реактор изомеризации. 3,4-Дихлор-1-бутен направляется на стадию дегидрохлорирования. Селективность процесса составляет 95–98%.

3,4-Дихлор-1-бутен подвергают дегидрохлорированию водным раствором едкого натра в при-

сутствии ингибиторов (окись азота в смеси с обескислороженным азотом, *N*-нитрозодифениламин и сульфид натрия) [16–18]. Реакцию (5) проводят при температуре 40–90 °С и давлении 0.25 МПа в проточном реакторе с мешалкой [19, 20]. В реактор дегидрохлорирования подается острый пар для поддержания температуры, а также для испарения образующегося хлоропрена. Из верхней части реактора вместе с парами непрореагировавшего 3,4-дихлорбутена-1 хлоропрен поступает в ректификационную колонну для отделения 3,4-дихлорбутена-1, который затем возвращается в реактор дегидрохлорирования. В качестве побочного продукта образуется 1-хлор-1,3-бутадиен (α-хлоропрен). Выход хлоропрена составляет 90–95%.



Хлоропрен-сырец, выделенный со стадии дегидрохлорирования, направляется на очистку методом ректификации при пониженном давлении от следующих примесей: 1-хлор-1,3-бутадиена, ацетальдегида, 1-хлор-1,3-бутадиена. Для предотвращения полимеризации хлоропрена при ректификации добавляются ингибиторы.

Целевое значение чистоты хлоропрена – 99.9%. Хлоропрен, полученный из бутадиена, не содержит

таких вредных примесей, как винил- и дивинилацетилены, метилвинилкетон.

Технология процесса получения хлоропрена-мономера действовавшего на Ереванском ПО «Наирит» производства включала три стадии:

- газофазное хлорирование бутадиена с образованием смеси изомеров 3,4-дихлорбутена (35–40%) и 1,4-дихлорбутена (60–65%);

- изомеризация 1,4-дихлорбутена в 3,4-дихлорбутен в жидкой фазе в присутствии катализатора нафтенага меди;
 - жидкофазное дегидрохлорирование 3,4-дихлорбутена гидрооксидом натрия с получением хлоропрена-мономера.

Хлоропрен-мономер направлялся на эмульсионную полимеризацию с получением хлоропренового каучука.

К недостаткам указанной технологии следует отнести:

- применение парового термического (~260 °С) метода хлорирования, характеризующегося низким соотношением 3,4-ДХБ к 1,4-ДХБ, повышенным образованием побочных продуктов и даже сажи, а также значительными энергозатратами для рециклирования большого количества возвратного бутадиена.

- достаточно сложное аппаратное оформление стадии дегидрохлорирования 3,4-дихлорбутена с использованием бутилцеллозоля.

За последние годы были проведены научно-исследовательские работы по разработке технических решений, направленных на усовершенствование технологии получения хлоропрена-мономера.

Результаты исследовательских работ позволяют внести принципиальные изменения в технологию действовавшего на Ереванском ПО «Наирит» производства хлоропрена-мономера. Изменения касаются всех стадий процесса, но в первую очередь хлорирования и дегидрохлорирования.

Разработанный реакционный узел жидкофазного хлорирования бутадиена позволяет упростить и интенсифицировать процесс хлорирования (увеличение съема 3,4-дихлорбутена с реакционного объема в 3–5 раз), повысить выход (избирательность образования) целевого 3,4-ДХБ с 30–35 до 60–80% по сравнению с паровым процессом (табл. 5).

Таблица 5. Основные показатели процессов хлорирования бутадиена

Показатели	Способ проведения процесса хлорирования	
	Паровый	Жидкофазный
Конверсия 1,3-бутадиена, %	20–30	70–90
Селективность образования 3,4-ДХБ, %	30–35	60–80
Отношение получаемых 3,4-ДХБ и 1,4-ДХБ	0.7	2-3
Соотношение бутадиен/хлор (мольное)	(3–5) : 1	(1.1–1.4):1
Съем 3,4-ДХБ, г/л ч	80–90	200–500

Усовершенствование реакционного узла щелочного дегидрохлорирования 3,4 дихлорбутена заключается в совмещении процессов дегидрохлорирования и ректификации в одном аппарате, что в значительной степени упростит аппаратное оформление этой стадии. В

пользу изучения данного решения говорят работы [21, 22]. Проведение процесса дегидрохлорирования в присутствии катализаторов межфазного переноса позволяет не только ускорить реакцию, но и резко повысить избирательность образования хлоропрена (табл. 6).

Таблица 6. Показатели процесса щелочного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ

Показатели	Существующая технология	По данным патента [21]	Предлагаемая технология
Температура, °С	70–100	80	100
Съем хлоропрена, кг с м³ в час	110–120	300–400	300–500
Выход побочных продуктов (спирты, эфиры), %	3–5	2–3	1–2

Предлагаемый процесс получения хлоропрена-мономера из бутадиена-1,3 осуществляется непрерывным способом и состоит из следующих основных стадий (рис. 2):

- хлорирование бутадиена;
 - изомеризация 1,4-дихлорбутена в 3,4-дихлорбутен;
 - дегидрохлорирование 3,4-дихлорбутена.

Осушенные (H₂O – 0.01%) хлор и бутадиен-1,3 в виде раствора подаются через специальное смешивательное устройство в реактор жидкофазного хлорирования (1). Реактор-хлоратор представляет собой проточный аппарат колонного типа. В реактор подается раствор катализатора (четвертичные соли

аммония). Каталитическое хлорирование бутадиена проводят при температуре 30–50 °С, количество катализатора – 0.003% масс. Бутадиен-1,3 берется в избытке, чтобы исключить нежелательные побочные реакции. Мольное соотношение бутадиен/хлор варьируется от 1.2 до 1.4. Конверсия бутадиена составляет примерно 90% при полной конверсии хлора. Селективность образования дихлорбутенов около 97%. Соотношение 3,4/1,4-дихлорбутенов колеблется от 2 до 3.

Образующаяся в результате хлорирования паро-газовая смесь содержит в основном непрореагировавший бутадиен-1,3 и хлористый водород, а также 3,4-дихлорбутен-1, 1,4-цис-дихлорбутен-2,

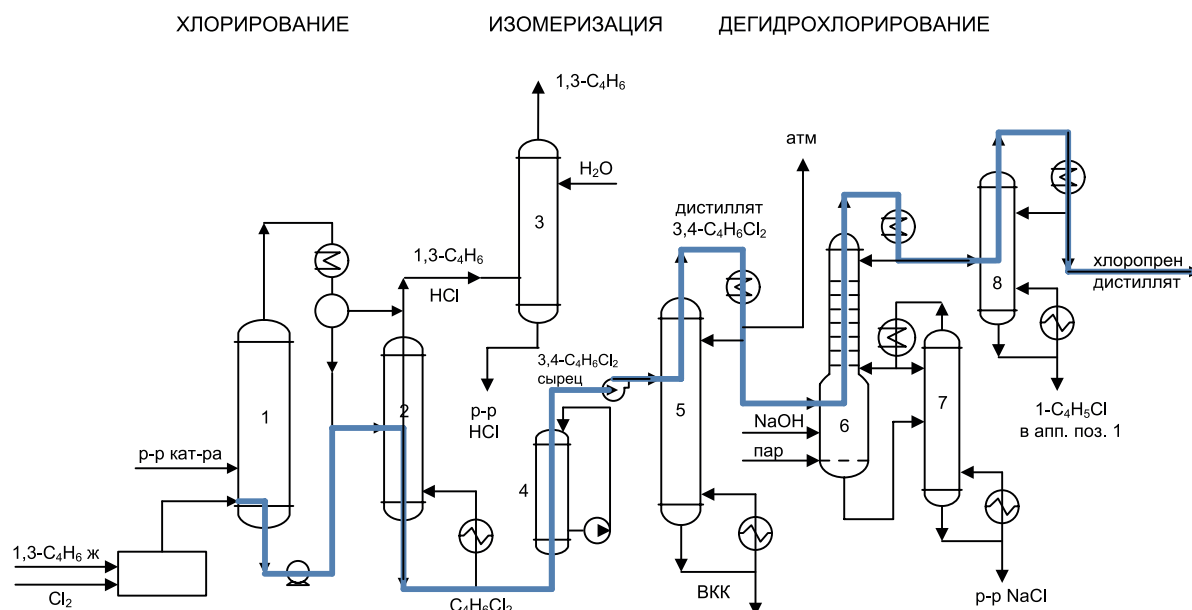


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения хлоропрена-мономера.

1,4-*транс*-дихлорбутен-2. Она выводится из верхней части реактора (1) и поступает через холодильник-конденсатор в фазоразделитель, из которого газовая фаза, содержащая бутадиен-1,3 и хлористый водород, направляется на абсорбцию хлористого водорода в скруббер (3). Сконденсировавшаяся часть парового потока, содержащая 3,4-дихлорбутен-1, 1,4-*цис*-дихлорбутен-2, 1,4-*транс*-дихлорбутен-2, из фазоразделителя подается в отпарную колонну (2).

Из нижней части реактора (1) отводится смесь, содержащая смесь дихлорбутенов, непрореагировавший 1,3-бутадиен и HCl, и подается в отпарную колонну (2), где из дихлорбутенов извлекают непрореагировавший 1,3-бутадиен и хлористый водород. Из верхней части колонны (2) выводится смесь бутадиена-1,3 и хлористого водорода, которая затем направляется на абсорбционную колонну (3). Хлористый водород абсорбируется водой, и полученный раствор соляной кислоты, содержащий примеси хлорорганических соединений, отводится из нижней части колонны (3) и направляется на утилизацию. Из верхней части колонны (3) отбирается бутадиен-1,3, который затем направляется на продувочную свечу.

Кубовый продукт отпарной колонны (2), представляющий собой смесь 3,4-дихлорбутена-1, 1,4-*цис*-дихлорбутена-2, 1,4-*транс*-дихлорбутена-2, поступает в аппарат для изомеризации (4). Жидкофазная изомеризация *цис*- и *транс*-изомеров 1,4-дихлорбутена-2 в 3,4-дихлорбутен-1 осуществляется при 120 °C в присутствии катализатора (Cu/носитель). Процесс ведут под небольшим вакуумом (62 кПа) в режиме непрерывной отгонки 3,4-дихлорбутена-1. Реакционная жидкость в реакторе изомеризации постоянно циркулирует при помощи насоса.

Паровая смесь из аппарата (4) поступает в ректификационную колонну (5), где выделяется 3,4-дихлорбутен-1 в виде дистиллята. Тяжелые продукты, так называемые высококипящие компоненты (ВКК), из куба колонны (5) направляются на утилизацию.

3,4-Дихлорбутен-1-ректификат направляется на дегидрохлорирование в реактор (6), представляющий собой секционированный аппарат. В нижнюю часть реактора также подается водный раствор едкого натра (20% NaOH) и пар. Едкий натр подается с некоторым избытком против стехиометрического соотношения. Процесс дегидрохлорирования проводят при 85–90 °C с одновременной отгонкой образующегося хлоропрена. Образующийся хлоропрен проходит ректификационную часть реактора (6) для отделения непрореагировавшего 3,4-дихлорбутена-1 и поступает в ректификационную колонну (8). Дистиллят колонны (8) является товарным хлоропреном.

Из нижней части реактора (6) отбирается щелочной раствор хлористого натрия, содержащий непрореагировавший 3,4-дихлорбутен-1, и направляется в отпарную колонну (7). Непрореагировавший 3,4-дихлорбутен-1 выводится с верха колонны (7) и через холодильник-конденсатор возвращается на питание в реактор (6). Освобожденный от хлорорганических примесей раствор хлористого натрия передается на утилизацию.

Кубовый продукт ректификационной колонны (8), состоящий в основном из 1-хлорбутадиена-1,3, направляется в реактор хлорирования (1).

Процесс получения хлоропренового каучука методом эмульсионной полимеризации в водной фазе включает (рис. 3):

- полимеризацию;
- выделение каучука.

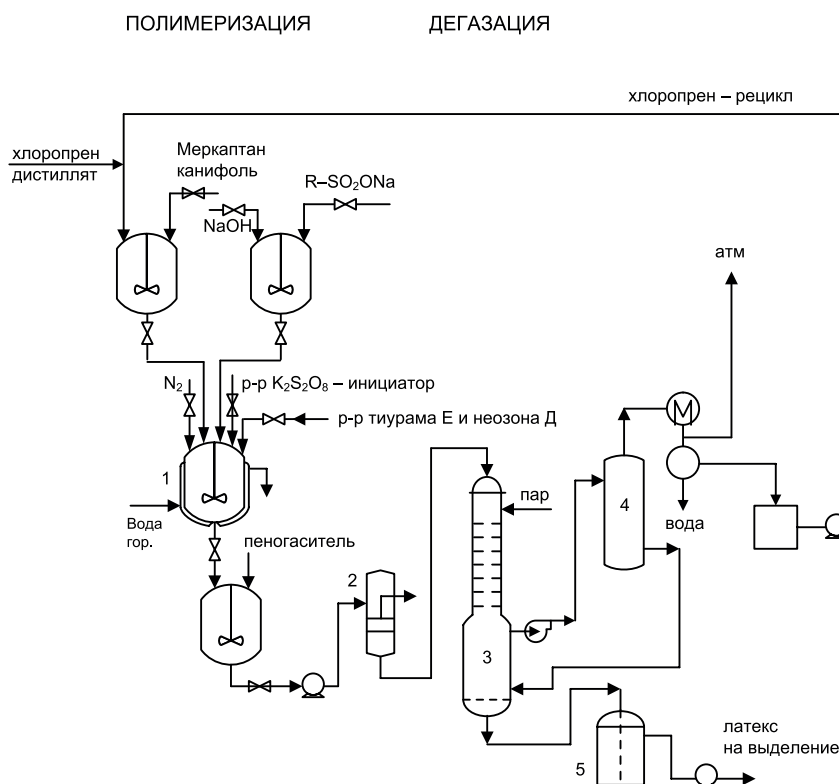


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения хлоропренового каучука.

Углеводородную фазу, представляющую собой раствор меркаптана и канифоли в хлоропрене, а также водную фазу – водный раствор едкого натра (NaOH) и алкилсульфоната натрия ($R-SO_2ONa$) приготавливают в соответствующих эмалированных аппаратах, снабженных мешалкой.

Готовые углеводородную и водную фазы заливают в полимеризатор (1), представляющий собой аппарат с мешалкой и рубашкой для подогрева. Перед началом полимеризации при работающей мешалке проводят эмульгирование указанных фаз с целью получения устойчивой эмульсии хлоропрена при температуре $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 мин. Затем в полимеризатор (1) подают раствор персульфата калия ($K_2S_2O_8$), который используется в качестве инициатора. Полимеризация проводится при температуре $40\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3-3.5 ч. Глубина превращения хлоропрена определяется по изменению плотности латекса (плотность латекса изменяется прямопропорционально степени превращения мономера в полимер).

По достижении заданной глубины полимеризации (65–67%) латекс охлаждают, и затем вводят стабилизатор – эмульсию бензольного раствора тиурама Е и неозона Д, перемешивают несколько минут, после чего сливают в приемный сборник, в который подается пеногаситель (силоксановое масло) для предотвращения вспенивания латекса. Заправленный пеногасителем латекс из приемной емкости насосом через фильтр (2) направляется на дегазацию

в верхнюю часть дегазатора (3), работающего под вакуумом.

Дегазатор (3) представляет собой отпарную прямоточную колонну, в верхнюю часть которой подается острый водяной пар. Температура латекса в дегазаторе поддерживается на уровне $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. В процессе дегазации из латекса отгоняются незаполимеризованный хлоропрен, пары воды и бензола, который применялся в качестве компонента стабилизирующей суспензии. Дегазированный латекс через гидрозатвор (5) выводится на выделение.

Пары хлоропрена, воды и бензола отводятся из колонны (3) через сепаратор (4) в конденсатор, охлаждаемый рассолом. Вода, отделяемая в фазоразделителе, направляется на утилизацию. Хлоропрен из фазоразделителя выводится в приемную емкость, откуда насосом направляется в виде рецикла в емкость приготовления углеводородной фазы.

Рассматриваемые технологии получения хлоропрена-мономера и хлоропренового каучука отличаются новизной предложенных технических решений и подходов, содержат значительное усовершенствование в аппаратном оформлении, характеризуются низкими расходными нормами по сырьевым компонентам и энергоемкости. Предлагаемая технология может быть внедрена на предприятиях-производителях продуктов и полупродуктов тонкого органического синтеза.

Получаемый хлоропреновый каучук может найти применение в качестве защитного материала для

электрических кабелей особого применения, защитной оболочки проводов системы зажигания (тракторных, автомобильных и других двигателей), при конструировании кабелей, предназначенных для работы в шахтах и пожароопасных помещениях, кабелях, эксплуатируемых при бурении нефти и в разведочных работах. Полихлоропрен применяется для изготовления защитных чехлов для ноутбуков, телефонов, фотоаппаратов, защитной и туристической экипировки, плоских и клиновидных ремней, транспортерных лент, различного рода рукавов, протекторов для антиобледенителей. Полихлоропреновый латекс используется

для связывания целлюлозных волокон наждачной бумаги, при изготовлении регенерированной кожи в обувной промышленности, упругих поверхностей, таких как теннисные корты и спортивные тропы.

Создание опытной установки синтеза хлоропрена-мономера и хлоропренового каучука, отработка соответствующих стадий процесса их получения по заложенным технологиям, определение условий, обеспечивающих преимущественное образование целевого продукта, позволит сформировать основу для будущего отечественного промышленного производства хлоропрена-мономера и хлоропренового каучука.

Список литературы:

1. Bauchwitz P.S., Finlay J.B., Stewart C.A. Chloroprene / In: Vinyl and Diene Monomers / E.C. Leonard Jr., ed. Part II. John Wiley & Sons, Inc., 1971. P. 1149–1183.
2. Carothers W.H., Collins A.M. Halogen derivative of acetylene polymers and process for making same: пат. 1,950,431 США. № 490,538; заявл. 22.10.1930; опубл. 13.03.1934.
3. Ошанина И.В., Брук Л.Г. Темкин О.Н. Альтернативные методы получения продуктов основного органического синтеза. М.: МИТХТ, 2002. 106 с.
4. Richards J.H., Stewart C.A. Chlorination process: пат. 1435826 Великобритания. № 46223/73; заявл. 10.03.1973; опубл. 19.05.1976.
5. Itsuo Tabata, Selichi Watanabe, Masayuki Shinoyama. Process for producing dichlorobutene: пат. 2051059 Великобритания. № 8016493; заявл. 19.05.1980; опубл. 14.01.1981.
6. Harris A. Process for the liquid phase chlorination of 1,3-butadiene: пат. 5077443 США. № 631266; заявл. 20.12.1990; опубл. 31.12.1991.
7. Херис А.Т. Способ жидкофазного хлорирования 1,3-бутадиена: пат. 2051892 Рос. Федерация. № 4831865/04; заявл. 16.11.1990; опубл. 10.01.1996.
8. Карапетян Н.Г., Мартиросян Г.Т., Миракян С.М., Котикян Ю.А., Акопян С.К., Григорян Л.М. Способ получения дихлорбутенов: А.с. 510887 СССР. № 1952232/04; заявл. 25.07.1973; опубл. 05.08.1978, Бюл. № 29.
9. Шаванов С.С., Абдрашитов Я.М., Биктимиров Ф.В., Дмитриев Ю.К. Способ жидкофазного хлорирования бутадиена: пат. 2125036 Рос. Федерация. № 96124316/04; заявл. 25.12.1996; опубл. 20.01.1999.
10. Fujiwara Tomiyoshi, Takagi Takayoshi. Method for producing dichlorobutene: пат. 2008247770 Япония. № 88129/07; заявл. 29.03.2007; опубл. 16.10.2008.
11. Fujiwara Tomiyoshi, Takagi Takayoshi. Process for producing dichlorobutene: пат. 5482045 Япония. № 210650/09; заявл. 11.09.2009; опубл. 23.04.2014.
12. Абдрашитов Я.М., Шаповалов В.Д., Мудрик Т.П., Шергенг Н.А., Шаповалова Е.В., Курганова В.В.

References:

1. Bauchwitz P.S., Finlay J.B., Stewart C.A. Chloroprene / In: Vinyl and Diene Monomers / E.C. Leonard Jr., ed. Part II. John Wiley & Sons, Inc., 1971. P. 1149–1183.
2. Carothers W.H., Collins A.M. Halogen derivative of acetylene polymers and the method of their production: пат. 1,950,431 United States. No. 490,538; filled 10/22/1930; publ. 03/13/1934.
3. Oshanina I.V., Bruk L.G., Temkin O.N. Alternative methods for obtaining products of basic organic synthesis. Moscow: MITHT, 2002. 106 p. (in Russ.)
4. Richards J.H., Stewart C.A. Chlorination process: пат. 1435826 GB. No. 46223/73; filled 03/10/1973; publ. 05/19/1976.
5. Itsuo Tabata, Selichi Watanabe, Masayuki Shinoyama. Process for producing dichlorobutene: пат. 2051059 GB. No. 8016493; filled 05/19/1980; publ. 01/14/1981.
6. Harris A. Process for the liquid phase chlorination of 1,3-butadiene: пат. 5077443 US. No. 631266; filled 12/20/1990; publ. 12/31/1991.
7. Harris A.T. Process for the liquid-phase chlorination of 1,3-butadiene: пат. 2051892 RU. No. 4831865/04; filled 11/16/1990; publ. 01/10/1996. (in Russ.)
8. Karapetyan N.G., Martirosyan G.T., Mirakyan S.M., Kotikyan Yu.A., Akopyan S.K., Grigoryan L.M. Method for producing dichlorobutenes: C.A. 510887 SU. No. 1952232/04; filled 07/25/1973; publ. 08/05/1978. (in Russ.)
9. Shavanov S.S., Abdrashitov Ya.M., Biktimirov F.V., Dmitriev Yu.K. Method for the liquid phase chlorination of butadiene: пат. 2125036 RU. No. 96124316/04; filled 12/25/1996; publ. 01/20/1999. (in Russ.)
10. Fujiwara Tomiyoshi, Takagi Takayoshi. Method for producing dichlorobutene: пат. 2008247770 JP. No. 88129/07; filled 03/29/2007; publ. 10/16/2008.
11. Fujiwara Tomiyoshi, Takagi Takayoshi. Process for producing dichlorobutene: пат. 5482045 JP. No. 210650/09; filled 09/11/2009; publ. 04/23/2014.
12. Abdrashitov Ya. M., Shapovalov V.D., Mudrik T.P., Shergeng N.A., Shapovalova E.V., Kurganova V.V.

Способ жидкофазного хлорирования 1,3-бутадиена: пат. 2533421 Рос. Федерация. № 2013125398/04; заявл. 31.05.2013; опубл. 20.11.2014, Бюл. № 32.

13. Карташев Л.М., Чернышева Т.В., Занавескин Л.Н., Трегер Ю.А. Разработка процесса жидкофазного хлорирования бутадиена – стадии получения хлоропрена // Хим. пром. 1996. Т. 6 (375). С. 45–48.

14. Шаванов С.С., Абдрашитов Я.М., Биктимиров Ф.В., Дмитриев Ю.К. Способ жидкофазного хлорирования бутадиена: пат. 2125036. Рос. Федерация. Заявл. 25.12.1996; опубл. 20.01.1999.

15. Nakata B.T., Wilhoit E.D. Process for dichlorobutene isomerization: пат. 3,819,730 США. № 203,476; заявл. 30.11.1971; опубл. 25.06.1974

16. Григорян Г.С., Малхасян А.Ц., Мартirosyan Г.Т. Современное состояние вопроса получения хлоропрена // Армянский химический журнал. 1986. Т. 39 (7). С. 413–431.

17. Jenkins Ph.A. Production of chloroprene: пат. 836,666 Великобритания. № 37171/57; заявл. 10.11.1958; опубл. 09.06.1960.

18. Lachowicz S.K. Production of chloroprene: пат. 3,026,360 США. № 15,055; заявл. 02.04.1959; опубл. 20.03.1962.

19. Carothers W.H. Method of preparing halobutadienes: пат. 2,038,538 США. № 572,723; заявл. 02.11.1931; опубл. 28.04.1936.

20. Elkin M.I. Butadienes and chlorinated derivatives thereof: пат. 2,038,593 США. № 570,172; заявл. 21.10.1931; опубл. 28.04.1936.

21. Lauterbach R., Schwarz H. Process and apparatus for the preparation of 2-chloro-butadiene-1:3: пат. 1,055,064 Великобритания. № 49026/64; заявл. 23.12.1963; опубл. 11.01.1967.

22. Берлин Э.Р., Васильев В.П., Величко С.М., Занавескин Л.Н., Лашев А.И., Сабиров Р.Г., Садыков Н.М., Сировский Ф.С., Ткаченко Б.В., Трегер Ю.А., Тычинин В.Н., Полянский С.А., Морозов Ю.Д., Протасеня М.А., Тюриков И.Д. Способ получения 2,3-дихлорпропена или 1,1,2,3-тетрахлорпропена: пат. 1107499. Рос. Федерация. № 3328699/04; заявл. 17.08.1981; опубл. 27.12.1999.

Process for liquid-phase chlorination of 1,3-butadiene: пат. 2533421 RU. No. 2013125398/04; filed 05/31/2013; publ. 11/20/2014. (in Russ.)

13. Kartashev L.M., Chernysheva T.V., Zanaveskin L.N., Treger Yu.A. Development of the process of liquid-phase chlorination of butadiene – the stage of obtaining chloroprene. Khimicheskaya promyshlennost' (Chemical Industry). 1996; 6 (375): 45-48.

14. Shavanov S.S., Abdrashitov Ya.M., Biktimirov F.V., Dmitriev Yu.K. Method for liquid-phase chlorination of butadiene: пат. 2125036 RU. Filled 12/25/1996; publ. 01/20/1999.

15. Nakata B.T., Wilhoit E.D. Process for dichlorobutene isomerization: пат. 3,819,730 US. No. 203,476; filed 11/30/1971; publ. 06/25/1974.

16. Grigoryan G.S., Malkhasyan A.C., Martirosyan G.T. Current state of the issue of obtaining chloroprene. Armenian Chemical Journal. 1986; 39(7): 413-431. (in Russ.)

17. Jenkins Ph.A. Production of chloroprene: пат. 836,666 GB. No. 37171/57; filed 11/10/1958; publ. 06/09/1960.

18. Lachowicz S.K. Production of chloroprene: пат. 3,026,360 US. No. 15,055; filed 04/02/1959; publ. 03/20/1962.

19. Carothers W.H. Method of preparing halobutadienes: пат. 2,038,538 US. No. 572,723; filed 11/02/1931; publ. 04/28/1936.

20. Elkin M.I. Butadienes and chlorinated derivatives thereof: пат. 2,038,593 US. No. 570,172; filed 10/21/1931; publ. 04/28/1936.

21. Lauterbach R., Schwarz H. Process and apparatus for the preparation of 2-chloro-butadiene-1:3: пат. 1,055,064 GB. No. 49026/64; filed 12/23/1963; publ. 01/11/1967.

22. Berlin E.R., Vasiliev V.P., Velichko S.M., Zanaveskin L.N., Lashchev A.I., Sabirov R.G., Sadykov N.M., Syrovsky F.S., Tkachenko B.V., Treger Yu.A., Tyichinin V.N., Polyansky S.A., Morozov Yu.D., Protasenya M.A., Tyurikov I.D. Method for the preparation of 2,3-dichloropropene or 1,1,2,3-tetrachloropropene: пат. 1107499 RU. No. 3328699/04; filed 08/17/1981; publ. 12/27/1999.

Об авторах:

Трегер Юрий Анисимович, доктор химических наук, профессор, советник генерального директора, ООО Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: yurytreger@gmail.com.

Морозов Кирилл Алексеевич, аспирант кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»; младший научный сотрудник, ООО Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kamorozov@mitht.ru.

Дасаева Галина Сулеймановна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ООО Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: dasaeva@rdsintez.ru.

Фролкова Алла Константиновна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: frolova@mitht.ru.

About the authors:

Yury A. Treger, D.Sc. (Chem.), Professor, Advisor of General Director, Scientific Research Engineering Center "Sintez" Ltd. (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: yurytreger@gmail.com.

Kirill A. Morozov, Postgraduate Student of the Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University; Junior Researcher, Scientific Research Engineering Center "Sintez" Ltd. (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: kamorozov@mitht.ru.

Galina S. Dasaeva, Ph.D. (Chem.), Senior Researcher, Scientific Research Engineering Center "Sintez" Ltd. (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: dasaeva@rdsintez.ru.

Alla K. Frolova, D.Sc. (Eng.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: frolova@mitht.ru.

Для цитирования: Трегер Ю.А., Морозов К.А., Дасаева Г.С., Фролкова А.К. Хлоропреновый каучук: применение и получение // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 4. С. 26–38.

For citation: Treger Yu.A., Morozov K.A., Dasayeva G.S., Frolova A.K. Chloroprene rubber: Application and production. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(4): 26-38. (in Russ.)

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОЦИАНАТОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ГИДРАЗИНА

**А.Д. Кирилин¹, Л.О.Белова^{1,@}, Н.И. Кирилина², А.В. Петроградский¹,
Н.Л. Шембель¹**

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

²Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементо-органических соединений (ГНИИХТЭОС), Москва 111123, Россия

@Автор для переписки, e-mail: belova.lya@inbox.ru

В обзоре обобщены результаты исследований по изучению химических превращений органических и кремнийорганических изоцианатов при их взаимодействии с производными гидразина. Показано, что с органическими изоцианатами гидразин и его производные, в том числе и кремнийорганические, достаточно легко образуют соответствующие семикарбазиды. Приведены условия проведения реакций, оказывающие влияние на состав, строение и выход образующихся целевых продуктов. Показано существенное отличие взаимодействия триметилсилилизотиоцианата с органическими и кремнийорганическими производными гидразина. Показано, что причиной невозможности выделения триметилсилильных производных семикарбазидов является их низкая гидролитическая стабильность, а также высокая силилирующая способность. Обсуждены особенности реакций взаимодействия триметилсилилизотиоцианата и диметилхлорметилизотиоцианатосилана с 1,1-диметилгидразином, его триметилсилильным аналогом и изониазидом. Приведены возможные варианты схем образования ранее неизвестного О-триметилсилил-1,1-диметилгидразинкарбоксимидоата. Показаны результаты использования в данных процессах карбофункциональных кремнийорганических изоцианатов. Представлены основные направления практического использования получаемых соединений – в качестве физиологически активных препаратов, в полимерной химии и в сельском хозяйстве.

Ключевые слова: производные гидразина, изоцианаты, кремнийорганические соединения, семикарбазиды, триметилсилилизотиоцианат, карбофункциональные кремнийорганические изоцианаты.

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-4-39-49

PECULIARITIES OF ISOCYANATES INTERACTION WITH HYDRAZINE DERIVATIVES

A.D. Kirilin¹, L.O. Belova^{1,@}, N.I. Kirilina², A.V. Petrogradsky¹, N.L. Shembel¹

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow 111123, Russia

@Corresponding author e-mail: belova.lya@inbox.ru

The results of studies on chemical transformations of organic and organosilicon isocyanates in their interaction with hydrazine derivatives have been summarized in this review. It is shown that hydrazine and its derivatives including organosilicon compounds reacting with organic isocyanates form corresponding semicarbazides readily enough. The reaction conditions that effect the composition, structure and yield of the resulting target products are presented. A significant difference in the interaction of trimethylsilyl isocyanate with organic and organosilicon derivatives of hydrazine is demonstrated. It is demonstrated that the reason for the impossibility to isolate

trimethylsilyl derivatives of semicarbazide is their low hydrolytic stability, as well as high silylating ability. Peculiarities of the reaction of trimethylsilyl isocyanate and dimethylchloromethyl isocyanate silane with 1,1-dimethylhydrazine, its trimethylsilyl analog and isoniazid are given. Possible schemes for the formation of a previously unknown O-trimethylsilyl-1,1-dimethylhydrazinecarboximidoate are presented. The results of using carbofunctional organosilicon isocyanates in these processes are discussed. Basic trends in practical use of the prepared compounds as physiologically active preparations in polymer chemistry and agriculture are shown.

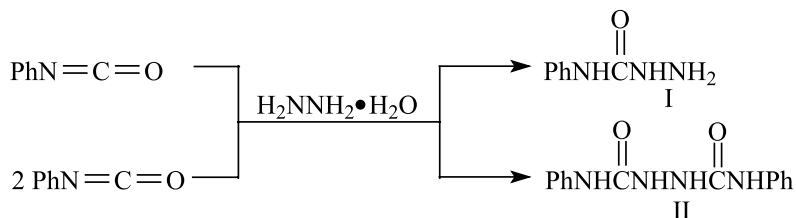
Keywords: hydrazine derivatives, isocyanates, organosilicon compounds, semicarbazides, trimethylsilyl isocyanate, carbofunctional organosilicon isocyanates.

Известно, что изоцианаты относятся к числу веществ, обладающих высокой реакционной способностью. Наиболее типичными для них являются реакции с соединениями, содержащими подвижный атом водорода.

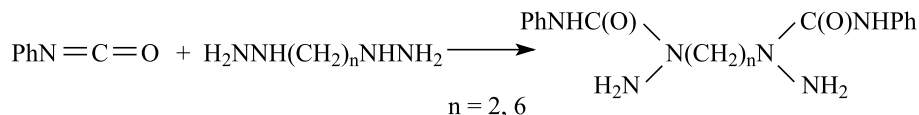
Аналогичными свойствами обладают и кремнийсодержащие изоцианаты. Однако, в отличие от органических аналогов, при взаимодействии с гидразином и его производными они действуют более избирательно. При этом следует отметить, что если реакции

изоцианатов с аминами достаточно подробно рассматривались ранее в литературе [1–4], то в случае гидразина и его производных такие исследования еще не проводились. Настоящий обзор является попыткой восполнить этот пробел.

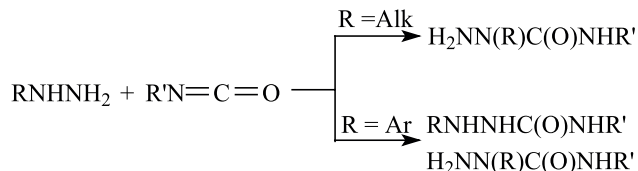
В конце XIX века Th. Curtius и A. Burkhard [5] установили, что взаимодействие органических производных гидразина или его гидрата с фенилизотиоцианатом заканчивается образованием семикарбазидов I, II:



Аналогично ведут себя и дигидразины [6, 7], при этом отмечено, что присоединение протекает по внутренним атомам азота:



Позже M.J. Gelderen [8] обнаружил существенную особенность данной реакции, заключающуюся в том, что на состав и строение образующихся продуктов влияют как тип заместителей в исходном гидразине, так и вид используемого растворителя. В случае алкилзамещенных производных гидразина всегда образуются 2,4-семикарбазиды, а при наличии арильных групп – как 2,4-, так и 1,4-замещенные продукты:

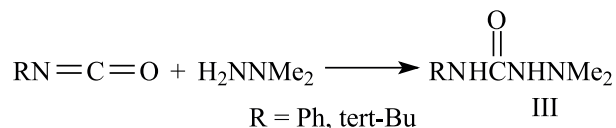


Позже данный факт был подтвержден на примере использования алифатических изоцианатов в реакциях с 17-тью арилпроизводными гидразина [9].

Спустя столетие появилось уточнение [10], что строение используемого изоцианата оказывает влия-

ние не только на выход образующегося семикарбазид (от 51 до 91%), но и на его агрегатное состояние.

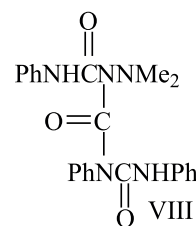
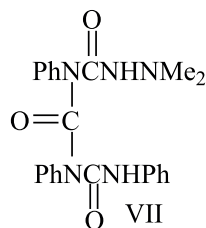
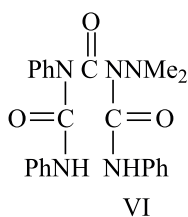
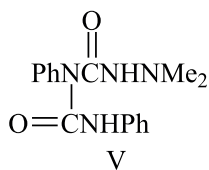
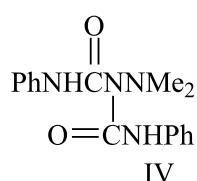
В дальнейшем было установлено, что и высокотоксичный 1,1-диметилгидразин также легко, при 0 °C, реагирует с органическими изоцианатами [11], а выход целевых продуктов III достигает 93–96%. Для таких семикарбазидов методом ЯМР исследованы внутримолекулярные динамические процессы – заторможенное вращение по связи N–N [12].



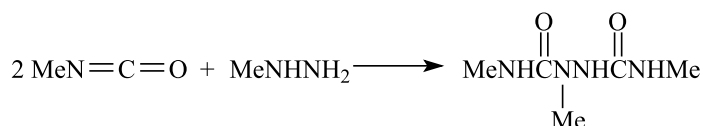
Однако уже в 2003 году Ю.В. Савельев с сотр. [13] на основании ИК-, ЯМР-спектров и данных эбуллиоскопических исследований сделали важное уточнение, заключающееся в том, что только при значительном избытке 1,1-диметилгидразина отно-

сительно фенилизоцианата можно получить 1,1-диметил-4-фенилсемикарбазид **III** ($R = Ph$); во всех

других соотношениях исходных продуктов образуются биуреты типа IV–VII:

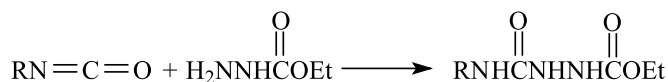


При этом следует отметить, что использование в данном процессе метилгидразина и алкилизоцианатов [14] делает возможным получение 2-метилсемикарбазида:



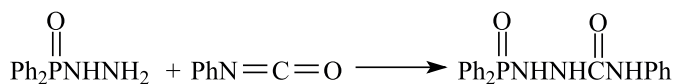
Кроме того, оказалось, что и наличие в молекуле гидразина более сложных заместителей, например, как это имеет место в карбазатах, практически не

сказывается как на условиях проведения данной реакции с алкил- и арилизоцианатами [15–17], так и на выходах образующихся продуктов:



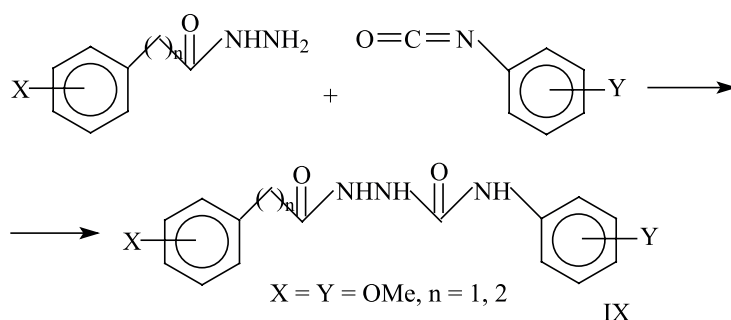
Однако при одновременном введении более сложных и объемных заместителей, например, при использовании гидразида дифенилфосфиновой кис-

лоты, требуется уже повышение температуры до 25 °С и использование органических оснований в качестве катализатора [18]:



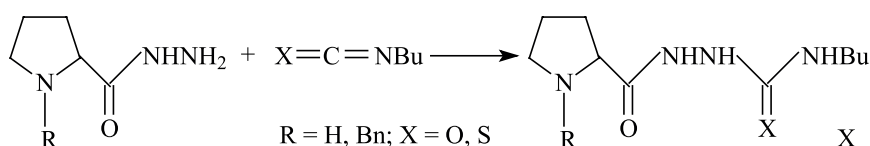
При этом, несмотря на удаление объемных заместителей от молекулы гидразина через карбомостик [19], для успешного завершения процесса все-таки

требуется нагревание реакционной массы в течение 10-12 ч, а выход гидразидкарбоксамидов **IX** остается практически на прежнем уровне (58–81%):



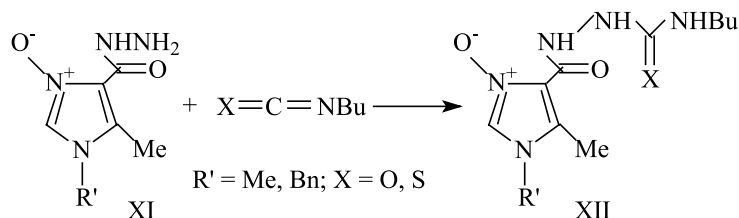
Еще в более жестких условиях протекает взаимодействие бутилизотиоцианата и его тиаоаналога с (S)-пролин гидразидами. Кипячение при 80 °C в те-

чение 2 ч заканчивается получением соответствующих семикарбазидов или тиосемикарбазидов X [20] с выходом 76–98%:



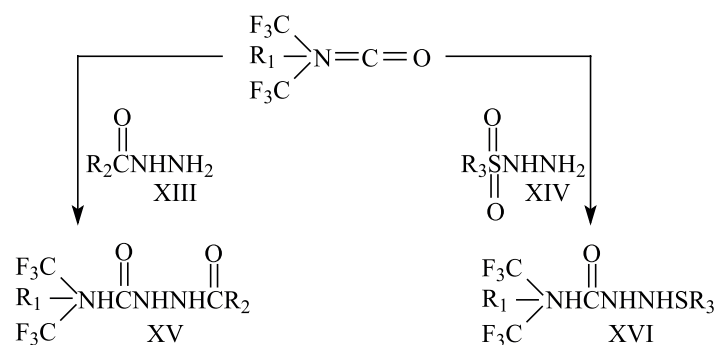
С использованием такой же пары изоцианатов, в аналогичных условиях, но практически с количественным выходом А.М. Pieczonka [21], на основе ранее им же синтезированного [22] карбогидразида **XI**, впервые получил неизвестные семикарбазиды, содержащие имидазольный

фрагмент (**XII**): 2-[(1-бензил-5-метил-3-оксидо-1*H*-имидазол-4-ил)-карбонил]-*N*-бутилгидразинкарбоксамид и *N*-бутил-2-[(1,5-диметил-3-оксидо-1*H*-имидазол-4-ил)карбонил]гидразинкарбоксамид, а также их тиоаналоги:

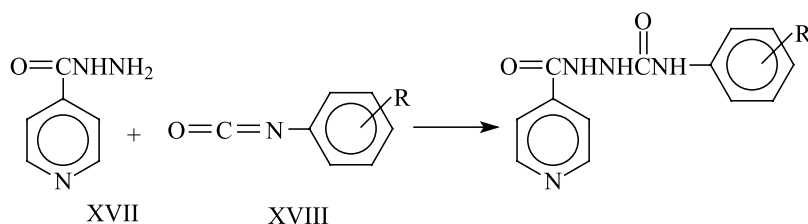


С целью получения новых биологически активных продуктов Е.Л. Luzina и А.В. Попов [23] также использовали данную реакцию. В качестве исходных соединений были взяты 1,1-бис(трифторметил)-

алкилизотиоанат и гидразиды **XIII** и **XIV**, содержащие объемные заместители (R_2 и R_3). При этом было установлено, что целевыми продуктами являются исключительно 1,4-производные семикарбазидов **XV** и **XVI**:

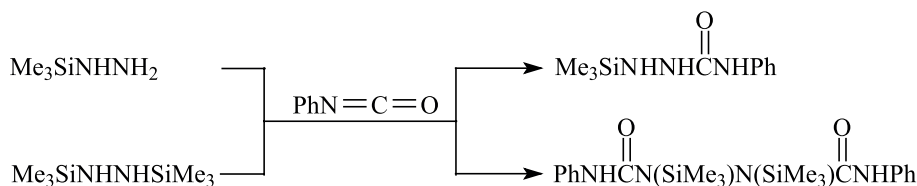


С аналогичной целью Z. Rychtarčíková с сотр. [24] успешно использовали изониазид **XVII** и ароматические изоцианаты **XVIII**:



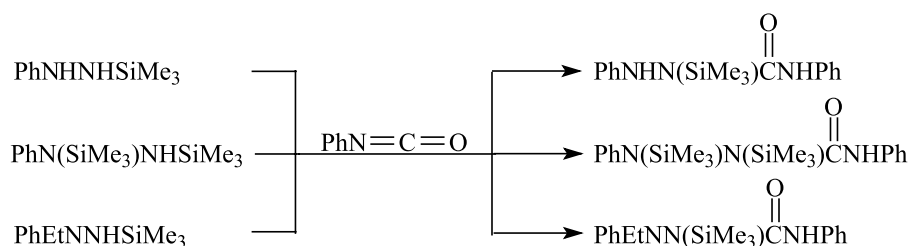
Следует отметить, что впервые возможность использования в данном процессе кремнийорганических соединений была изучена U. Wannagat и С. Krüger [25].

Они установили, что и введение в молекулу гидразина одной или двух триметилсилильных групп не препятствует взаимодействию с фенилизотиоанатом:



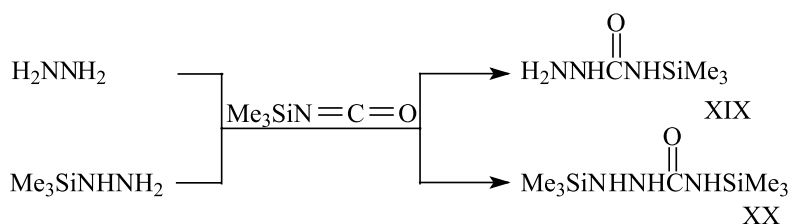
Кроме того, наличие, помимо триметилсилильных, еще и алкильных или арильных заместителей в молекуле гидразина не оказывает существенного влияния

на выход (до 98%) соответствующих семикарбазидов, однако требует, как правило, нагревания реакционной массы (до 50-70 °С) и использования инертного газа:



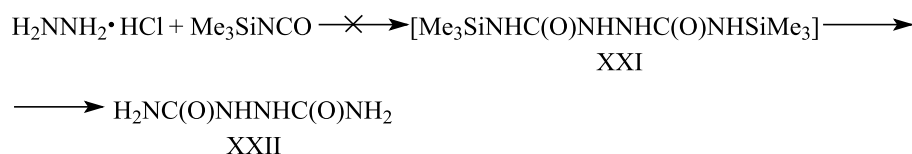
Совершенно по-другому протекает взаимодействие гидразина и его производных с кремнийсодержащими изоцианатами. Так, путем прибавления к суспензии безводного гидразина или триметилсилилгидразина в бензоле раствора триметилсилилизотиоцианата и последующего нагревания были получены

4-триметилсилилсемикарбазид (**XIX**) и 1,4-бис(триметилсилил)семикарбазид (**XX**) соответственно [25]. При этом установлено, что синтезировать таким образом 1,2,4-трис(триметилсилил)семикарбазид, используя 1,2-бис(триметилсилил)гидразин и триметилсилилизотиоцианат, не удается.



Кроме того, не удалась и попытка получения 1,2-бис(триметилсилил)семикарбазида **XXI** или его

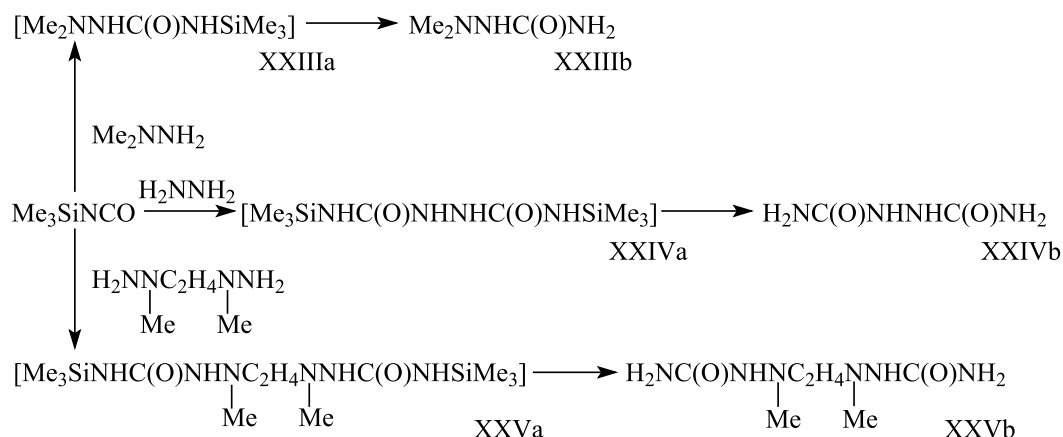
органического аналога – семикарбазида **XXII** при использовании солянокислого гидразина [26]:

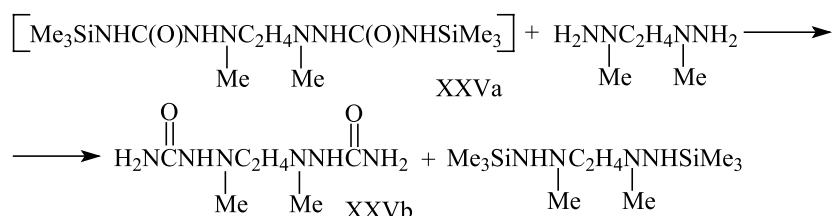
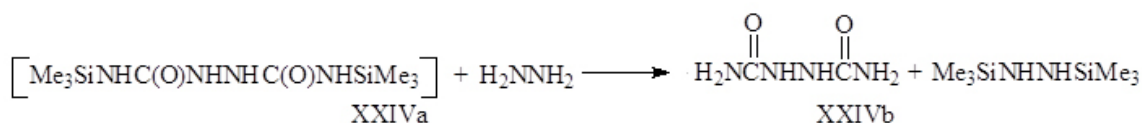
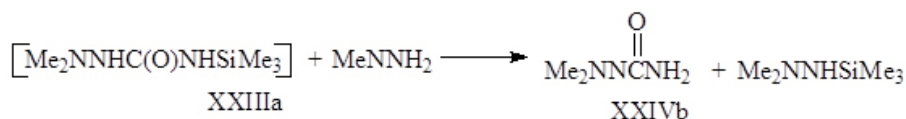


В то же время, в случае гидразина, 1,1-диметилгидразина и {1-метил-1-[2-(1-метилгидразино)этил]}-гидразина, нагревание с триметилсилилизотиоцианатом при 60 °С в гексане заканчивается образованием семикарбазидов **XXIIIb–XXVb**, не содержащих триметилсилильные группы.

Получение таких семикарбазидов указывает на то,

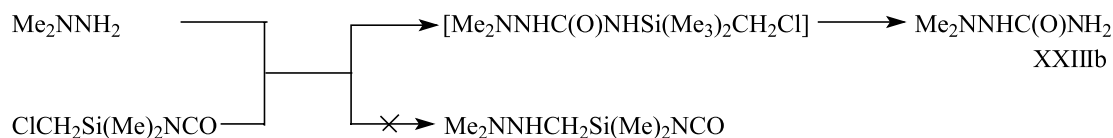
что процесс, безусловно, протекает через стадию синтеза триметилсилилпроизводных соединений **XXIIIa–XXVa**, обладающих низкой гидролитической устойчивостью [26], либо, подобно кремнийорганическим мочевирам, высокой силилирующей активностью, которые в условиях процесса силилируют как сам гидразин, так и его производные [27]:





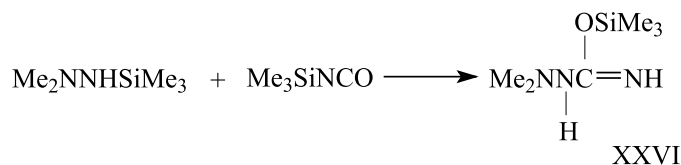
Аналогично ведет себя и диметилхлорметилизоцианатосилан. Несмотря на наличие в его молекуле двух реакционных центров, взаимодействие с 1,1-диметилгидразином протекает лишь по C=N-связи,

через стадию образования кремнийсодержащего семикарбазида, который легко превращается в органический семикарбазид **XXIIIb**:



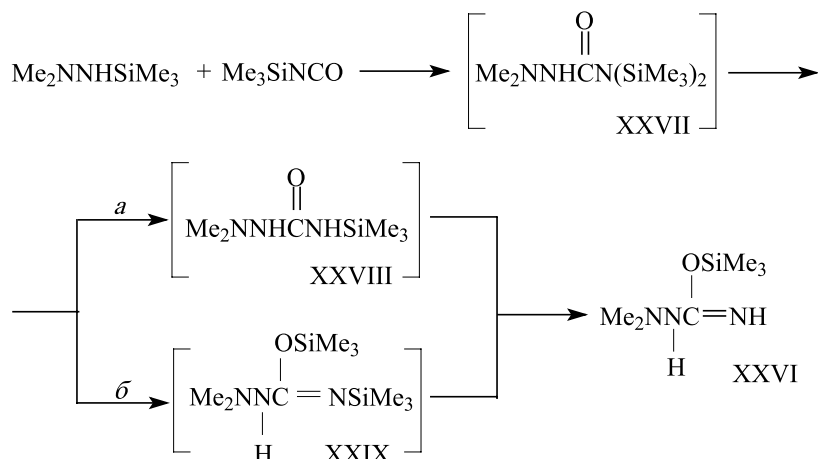
Несколько иначе осуществляется взаимодействие триметилсилилизотиоцианата с 1,1-диметил-2-(триметилсилил)гидразином [28]. Реакция протекает достаточно

легко, однако заканчивается образованием ранее неизвестного *O*-триметилсилил-1,1-диметилгидразинкарбоксимидоата **XXVI**:

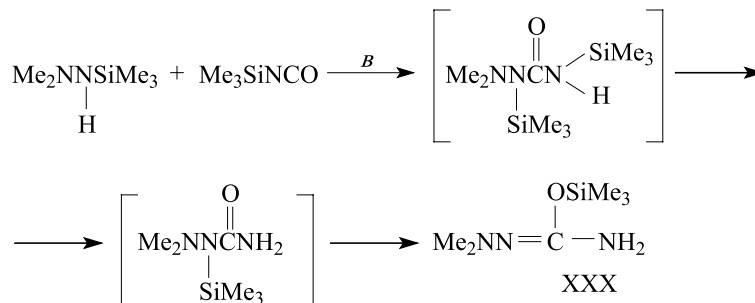


Полученные результаты позволяют предложить два возможных направления протекания процесса. Сначала в результате внедрения триметилсилилизотиоцианата по связи Si–N 1,1-диметил-2-(триметилсилил)гидразина образуется семикарбазид **XXVII** с двумя триметилсилильными группами. Затем по

первому направлению (*a*) происходит снятие одной триметилсилильной группы, приводящее к 1,1-диметил-2-(триметилсилил)гидразинкарбоксамиду **XXVIII**, который в результате силатропной изомерии переходит в конечный продукт реакции **XXVI**:



По второму направлению (*б*) семикарбазид **XXVII** сам изомеризуется в соединение **XXIX**, которое из-за низкой гидролитической стабильности в условиях реакции превращается в *O*-триметилсилил-1,1-диметилгидразинкарбосимидаат **XXVI**.

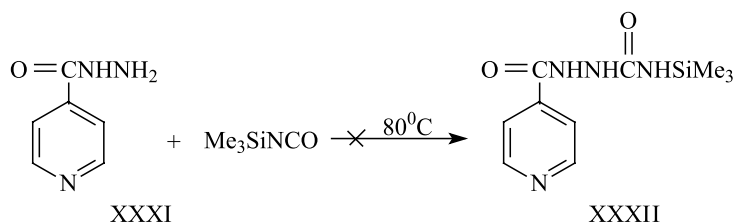


Реализация данного направления привела бы к синтезу *O*-триметилсилил-1,1-диметилгидразонокарбамата **XXX**. Однако, поскольку в ИК-спектре синтезированного соединения не были зарегистрированы полосы поглощения валентных и деформационных колебаний связей группы NH_2 , был сделан вывод о том, что данное направление в условиях этой реакции не реализуется.

При этом рассматривалось и третье направление данной реакции (*в*), которое предполагает присоединение незамещенного атома водорода группы NH 1,1-диметил-2-(триметилсилил)гидразина по связи $\text{N}=\text{C}$ триметилсилилизоцианата:

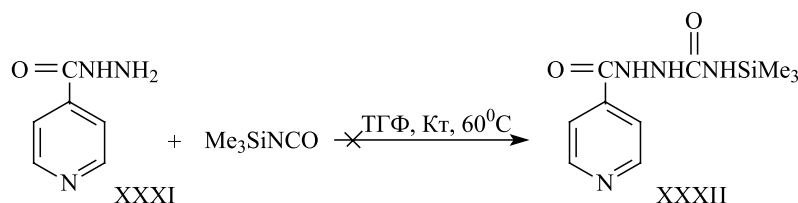
Совершенно другие результаты были получены при использовании производных гидразина более сложного строения, например, гидразида изоникотиновой кислоты **XXXI**, с триметилсилилизоцианатом.

Оказалось [28], что даже длительное нагревание (18 ч) при температуре 80 °С не приводило к образованию триметилсилилпроизводного семикарбазида **XXXII**:



Кроме того, применение в данной реакции растворителя – тетрагидрофурана и высокоэффек-

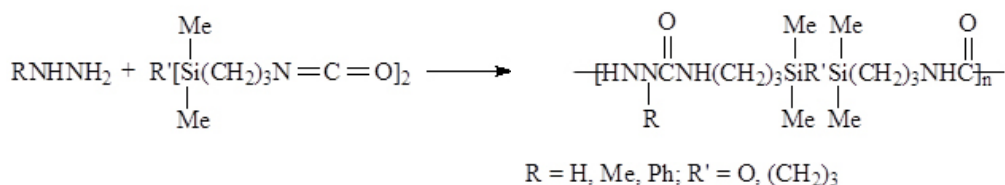
тивного катализатора – октоата олова также не привело к желаемому результату:

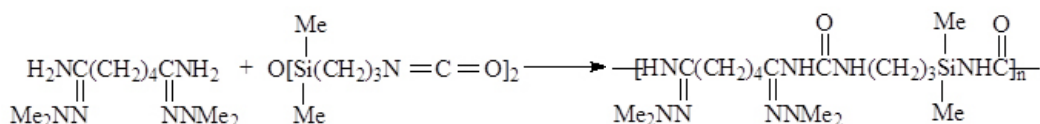


Полученные В.Д. Шелудяковым и Н.П. Сметанкиной [29–31] карбофункциональные кремнийорганические изоцианаты общей формулы: $\text{R}_n\text{Si}[(\text{CH}_2)_m\text{N}=\text{C}=\text{O}]_{4-n}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{AlkO}$; $m = 1, 3$; $n = 1-3$) также достаточно легко вступают в реакции с

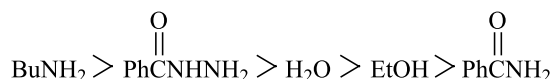
органическими производными гидразина [32–35].

В качестве диизоцианатов были использованы 1,3-бис-(γ -изоцианатопропилдиметилсилил)пропан и 1,3-бис-(γ -изоцианатопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан:





Сметанкиной Н.П. с сотр. [36] были проведены исследования относительной реакционной способности карбофункциональных кремнийорганических изоцианатов на примере γ -изоцианатопропилтриэтоксисилана в реакциях с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, что позволило составить следующий ряд активности:



Список литературы:

1. Arnold R.G., Nelson J.A., Verbanc J.J. Recent in isocyanate chemistry // *Chem. Rev.* 1957. V. 57. № 1. P. 47–76.
2. Благоднарова А.А., Левкович Г.А. Органические изоцианаты // *Успехи химии.* 1955. Т. 24. № 1. С. 93–119.
3. Козюков В.П., Шелудяков В.Д., Миронов В.Ф. Кремнийсодержащие изоцианаты // *Успехи химии.* 1973. Т. 42. № 8. С. 1451–1480.
4. Ozaki S. Recent advances in isocyanate chemistry // *Chem. Rev.* 1972. V. 72. № 5. P. 457–496.
5. Curtius Th., Burkhardt A. Hydrazide und Azide organischer Sanren // *J. Prakt. Chem.* 1898. [2]. Bd. 58. S. 205–233.
6. Kempter G., Liehr H. Reaktivitiit aliphatischer α,ω -Dihydrazine gegenuber Mono- und Dicarbonylverbindungen, Isocyanaten und α,β -ungesittigten Nitrilenl // *Z. Chem.* 1969. Bd. 9. S. 339–340.
7. Гольдин Г.С., Федоров С.Г. Органические и элементоорганические дигидразины. М.: НИИТЭИ, 1977. Вып. 6. 51 с.
8. Gelderen M.J. Reactions of 4-diphenyl isocyanate with hydrazines // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* 1933. V. 52. № 11. P. 979–981.
9. Pacilly Ch.C.P. The action of aliphatic isocyanates on hydrazine derivatives // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* 1936. V. 55. № 2. P. 101–121.
10. Beukers M.W., Wanner M.J., Kunzel J.K., Klasse E.C., Ijzerman A.P., Koomen G.J. N6-Cyclopentyl-2-(3-phenylaminocarbonyl)triazene-1-yl) adenosine (TCPA), a very selective agonist with high affinity for the human adenosine A1 receptor // *J. Med. Chem.* 2003. V. 46. P. 1492–1503.
11. Cooley J.H., Evain E.J., Willett R.D., Blanchette J.T. Reactions of 1,1-dimethyl-4-substituted-

Установлено, что полученные таким образом производные гидразина находят широкое применение [3, 37], особенно в качестве физиологически активных препаратов [14, 21, 23, 24, 38], в химии полимеров [35, 37], в сельском хозяйстве как инсектициды и регуляторы роста растений [37], а также соединений, обладающих антибактериальной активностью [39].

Исследования проводили в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки РФ. Шифр «Экстрим». Код проекта № 496332017/54 от 1.02.2017/БЧ

References:

1. Arnold R.G., Nelson J.A., Verbanc J.J. Recent in isocyanate chemistry. *Chem. Rev.* 1957; 57(1): 47-76.
2. Blagonravova A.A., Levkovich G.A. Organics izocyanates. *Uspekhi khimii* (Advances in Chemistry). 1955; 24(1): 93-119. (in Russ.).
3. Kozyukov V.P., Sheludyakov V.D., Mironov V.F. Silicon-containing isocyanates. *Uspekhi khimii* (Advances in Chemistry). 1973; 42(8): 1451-1480. (in Russ.).
4. Ozaki S. Recent advances in isocyanate chemistry. *Chem. Rev.* 1972; 72(5): 457-496.
5. Curtius Th., Burkhardt A. Hydrazide und Azide organischer Sanren. *J. Prakt. Chem.* 1898 [2]; 58: 205-233.
6. Kempter G., Liehr H. Reaktivitiit aliphatischer α,ω -Dihydrazine gegenuber Mono- und Dicarbonylverbindungen, Isocyanaten und α,β -ungesittigten Nitrilenl. *Z. Chem.* 1969; 9: 339-340.
7. Goldin G.S., Fedorov S.G. Organics and elementoorganics dihydrazines. Moscow: NIITEI Publ., 1977. Iss. 6. 51 p. (in Russ.).
8. Gelderen M.J. Reactions of 4-diphenyl isocyanate with hydrazines. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* 1933; 52(11): 979-981.
9. Pacilly Ch.C.P. The action of aliphatic isocyanates on hydrazine derivatives. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* 1936; 55(2): 101-121.
10. Beukers M.W., Wanner M.J., Kunzel J.K., Klasse E.C., Ijzerman A.P., Koomen G.J. N6-Cyclopentyl-2-(3-phenylaminocarbonyl)triazene-1-yl) adenosine (TCPA), a very selective agonist with high affinity for the human adenosine A1 receptor. *J. Med. Chem.* 2003; 46: 1492-1503.
11. Cooley J.H., Evain E.J., Willett R.D., Blanchette J.T. Reactions of 1,1-dimethyl-4-substituted-semicarbazides with phosgene. *J. Organ. Chem.* 1989; 54: 1048-1051.

semicarbazides with phosgene // *J. Organ. Chem.* 1989. V. 54. P. 1048–1051.

12. Бландов А.Н., Гиндин В.А., Кузнецов М.А. Заторможенное вращение по связи N–N в 4-фенилсемикарбазидах и тиосемикарбазидах // *Журн. орган. химии.* 1997. Т. 33. Вып. 10. С. 1497–1503.

13. Савельев Ю.В., Храновский В.А., Веселов В.Я., Греков А.П., Савельева О.А. Особенности взаимодействия 1,1-диметилгидразина с фенилизоцианатом // *Журн. орган. химии.* 2003. Т. 39. Вып. 1. С. 105–108.

14. Jonston T.P., Opliger P.S. The synthesis of potential anticancer agents. XXXVII. N-Nitrosoureas. 111. 1,5-Bis(2-chloroethyl)-1-nitrosobiuret and related derivatives of biurets, biureas, and carboxamides // *J. Med. Chem.* 1967. V. 10. № 4. P. 675–681.

15. Cookson R.S., Gupte S.S., Stevens I.D.R., Watts C.T., Chao Y., Breslow R. 4-Phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione // *Org. Synth.* 1971. V. 51. P. 121–127.

16. Mallakpour S., Hajipour A.R., Taghizadeh H.A. Microwave assisted synthesis of 4-substituted 1-ethoxycarbonyl semicarbazides from ethyl carbazate and isocyanates // *Monatshefte Chemie.* 2003. V. 134. № 7. P. 1015–1017.

17. Alakurtti S., Heiska T., Kariazis A., Sacerdoti-Sierra N., Jaffe C.L., Yli-Kauhalauma J. Synthesis and anti-leishmanial activity of heterocyclic betulin derivatives // *Bioorg. Med. Chem.* 2010. V. 18. P. 1573–1582.

18. Янчук Н.И., Иванец Л.Н., Янчук С.Н. Общ. основ. катал. органич. осн. реакц. гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом в бензоле // *Журн. общ. химии.* 2003. Т. 73. № 2. С. 211–215.

19. Hanif M., Khan I., Rama N.H., Noreen S., Choudhary M.I., Jones P.G., Iqbal M. Synthesis, crystal structure and β -glucuronidase inhibition activity of some new hydrazinecarboxamides and their 1,2,4-triazole derivatives // *Med. Chem. Res.* 2012. V. 21. P. 3885–3896.

20. Mloston G., Pieczonka A.M., Wróblewska A., Linden A., Heimgartner H. Studies on the synthesis and some reactions of (S)-proline hydrazides // *Tetrahedron: Asymmetry.* 2012. V. 23. P. 795–801.

21. Pieczonka A.M., Mloston G., Heimgartner H. Synthesis of bis-heterocyclic 1H-imidazole 3-oxides from 3-oxido-1H-imidazole-4-carbohydrazides // *Helvetica Chim. Acta.* 2012. V. 95. P. 404–414.

22. Mloston G., Pieczonka A.M., Kowalczyk E., Linden A., Heimgartner H. Synthesis and selected reactions of hydrazides containing an imidazole moiety // *Helvetica Chim. Acta.* 2011. V. 94. P. 1764–1777.

23. Luzina E.L., Popov A.V. Synthesis of 1-aryloyl(1-arylsulfonyl)-4-bis(trifluoromethyl)alkyl semicarbazides as potential physiologically active compounds // *J. Fluor.*

12. Blandov A.N., Gindin V.A., Kuznetsov M.A. Hindered rotation of the N–N bond in 4-phenylsemicarbazides and thiosemicarbazides. *Zhurnal organicheskoy khimii (Russ. J. Org. Chem.)*. 1997; 33(10): 1497–1503. (in Russ.)

13. Savel'ev Yu.V., Khranovskii V.A., Veselov V.Ya., Grekov A.P., Savel'eva O.A. Specificity of the reaction of 1,1-dimethylhydrazine with phenyl isocyanate. *Rus. J. Org. Chem.* 2003; 39(1): 96–98.

14. Jonston T.P., Opliger P.S. The synthesis of potential anticancer agents. XXXVII. N-Nitrosoureas. 111. 1,5-Bis(2-chloroethyl)-1-nitrosobiuret and related derivatives of biurets, biureas, and carboxamides. *J. Med. Chem.* 1967; 10(4): 675–681.

15. Cookson R.S., Gupte S.S., Stevens I.D.R., Watts C.T., Chao Y., Breslow R. 4-Phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione. *Org. Synth.* 1971; 51: 121–127.

16. Mallakpour S., Hajipour A.R., Taghizadeh H.A. Microwave assisted synthesis of 4-substituted 1-ethoxycarbonyl semicarbazides from ethyl carbazate and isocyanates. *Monatshefte Chemie.* 2003; 134(7): 1015–1017.

17. Alakurtti S., Heiska T., Kariazis A., Sacerdoti-Sierra N., Jaffe C.L., Yli-Kauhalauma J. Synthesis and anti-leishmanial activity of heterocyclic betulin derivatives. *Bioorg. Med. Chem.* 2010; 18: 1573–1582.

18. Yanchuk N.I., Ivanets L.N., Yanchuk S.N. General base catalysis by organic bases of the reaction of diphenylphosphinic hydrazide with phenyl isocyanate in benzene. *Rus. J. Gen. Chem.* 2003; 73(2): 192–196.

19. Hanif M., Khan I., Rama N.H., Noreen S., Choudhary M.I., Jones P.G., Iqbal M. Synthesis, crystal structure and β -glucuronidase inhibition activity of some new hydrazinecarboxamides and their 1,2,4-triazole derivatives. *Med. Chem. Res.* 2012; 21: 3885–3896.

20. Mloston G., Pieczonka A.M., Wróblewska A., Linden A., Heimgartner H. Studies on the synthesis and some reactions of (S)-proline hydrazides. *Tetrahedron: Asymmetry.* 2012; 23: 795–801.

21. Pieczonka A.M., Mloston G., Heimgartner H. Synthesis of bis-heterocyclic 1H-imidazole 3-oxides from 3-oxido-1H-imidazole-4-carbohydrazides. *Helvetica Chim. Acta.* 2012; 95: 404–414.

22. Mloston G., Pieczonka A.M., Kowalczyk E., Linden A., Heimgartner H. Synthesis and selected reactions of hydrazides containing an imidazole moiety. *Helvetica Chim. Acta.* 2011; 94: 1764–1777.

23. Luzina E.L., Popov A.V. Synthesis of 1-aryloyl(1-arylsulfonyl)-4-bis(trifluoromethyl)alkyl semicarbazides as potential physiologically active compounds. *J. Fluor. Chem.* 2013; (148): 41–48.

24. Rychtarčíková Z., Krátký M., Gazvoda M., Komlóová M., Polanc S., Kočevár M., Stolaříková J., Vinšová J. N-Substituted 2-isonicotinoylhydrazinecarboxamides – New antimycobacterial active molecules.

Chem. 2013. V. 148. P. 41–48.

24. Rychtarčíková Z., Krátký M., Gazvoda M., Komlóová M., Polanc S., Kočevár M., Stolaříková J., Vinšová J. N-Substituted 2-isonicotinoylhydrazine-carboxamides – New antimycobacterial active molecules // *Molecules*. 2014. V. 19. P. 3851–3868.

25. Wannagat U., Krüger C. Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, 17. Mitt.: Silylsubstituierte Semicarbazide und Hydrazindicarbonsäurederivate // *Monatshefte Chemie*. 1963. V. 94. P. 63–73.

26. Кирилин А.Д., Белова Л.О., Князев С.П., Лега А.В., Петров М.Ю., Чернышев Е.А. Органосилилизоцианатосиланы. Взаимодействие с гидразином, N,N-диметилгидразином и 1-метил-1-[2-(метилгидразином)-этил]гидразином, исследование структурной и электронной характеристик // *Журн. общ. химии*. 2005. Т. 75. Вып. 12. С. 2021–2025.

27. Белова Л.О. Новые подходы к синтезу и применению диазотсодержащих кремнийорганических соединений: дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 2011. 283 с.

28. Белова Л.О., Плетнева М.В., Шамина М.Г., Голуб Н.А., Корлюков А.А., Кирилин А.Д. Необычное поведение азотсодержащих соединений при получении О-силилуретанов и триметилсилилмочевин // *Журн. общ. химии*. 2014. Т. 84. Вып. 6. С. 932–937.

29. Козюков В.П., Шелудяков В.Д., Миронов В.Ф. Синтез карбофункциональных кремнийорганических соединений, содержащих изоцианатную и хлорформиатную группировки // *Журн. общ. химии*. 1968. Т. 38. Вып. 5. С. 1179–1185.

30. Сметанкина Н.П., Мирян Н.И. Карбофункциональные кремнийорганические соединения // *Журн. общ. химии*. 1967. Т. 37. Вып. 6. С. 1383–1385.

31. Шелудяков В.Д. Химия новых N-, O- и C-силилзамещенных мономеров: дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 1981. 346 с.

32. Гольдин Г.С., Циомо С.Н., Щекина Т.В., Козюков В.П. Синтез полисилилмочевин и полисилилуретанов // *Высокомолек. соединения*. 1970. Т. 12. № 4. С. 307–309.

33. Гольдин Г.С., Циомо С.Н., Щекина Т.В., Козюков В.П. Синтез дисилилсемикарбазидов // *Журн. общ. химии*. 1969. Т. 39. Вып. 10. С. 2313–2315.

34. Гольдин Г.С., Поддубный В.Г., Смирнова Е.С. Поликарбаминоиминоэфиры и поликарбаминоамидразоны // *Высокомолек. соединения*. А. 1975. Т. XVII. № 3. С. 512–514.

35. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Запунная К.В. Кремнийорганические полиуретаны. Киев: Наукова думка, 1984. 221 с.

36. Сметанкина Н.П., Мирян Н.И. Исследование относительной реакционной способности карбофункциональных кремнийорганических изоциа-

Molecules. 2014; 19: 3851–3868.

25. Wannagat U., Krüger C. Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, 17. Mitt.: Silylsubstituierte Semicarbazide und Hydrazindicarbonsäurederivate. *Monatshefte Chemie*. 1963; 94: 63–73.

26. Kirilin A.D., Belova L.O., Knyazev S.P., Lega A.V., Petrov M.Yu., Cherneshov E.A. Organosilylisocyanatosilanes. Interaction with hydrazine, N,N-dimethylhydrazine and 1-methyl-1-[2-(methylhydrazine)ethyl]hydrazine, study of structural and electronic characteristics. *Zhurnal obshchey khimii (Rus. J. Gen. Chem.)* 2005; 75(12): 2021–2025 (in Russ.)

27. Belova L.O. New approaches to the synthesis and use of diazotum-containing organosilicon compounds: diss. ... D.Sc. (Chem.). Moscow, 2011. 283 p. (in Russ.)

28. Belova L.O., Pletneva M.V., Shamina M.G., Golub N.A., Korlyukov A.A., Kirilin A.D. unusual behavior of nitrogen-containing compounds in the synthesis of O-silylurethanes and trimethylsilylureas. *Rus. J. Gen. Chem.* 2014; 84(6): 1115–1120.

29. Kozukov V.P., Sheludyakov V.D., Mironov V.F. Synthesis of carbofunctional organosilicon compounds containing isocyanate and chloroformate groups. *Zhurnal obshchey khimii (Rus. J. Gen. Chem.)*. 1968; 38(5): 1179–1185. (in Russ.)

30. Smetankina N.P., Mirayn N.I. Carbofunctional organosilicon compounds. *Zhurnal obshchey khimii (Rus. J. Gen. Chem.)*. 1967; 37(6): 1383–1385. (in Russ.)

31. Sheludyakov V.D., Chemistry of new N-, O- and C-silyl substituted monomers: diss. ... D.Sc. (Chem.). Moscow, 1981. 346 p. (in Russ.)

32. Goldin G.S., Tsiomo S.N., Shchekina T.V., Kozukov V.P. Synthesis of polysilyl ureas and polysilylurethanes. *Vysokomolekulyarnye soedineniya (High Molecular Compounds)*. 1970; 12(4): 307–309. (in Russ.)

33. Goldin G.S., Tsiomo S.N., Shchekina T.V., Kozukov V.P. Synthesis of disilyl semicarbazides. *Zhurnal obshchey khimii (Rus. J. Gen. Chem.)*. 1969; 39(10): 2313–2315. (in Russ.)

34. Goldin G.S., Poddubny V.G., Smirnova E.S. Polycarbamidoiminoethers and polycarbamidoamidrazones. *Vysokomolekulyarnye soedineniya (High Molecular Compounds)*. 1975; A XVII(3): 512–514. (in Russ.)

35. Kuznetsova V.P., Laskovenko N.N., Zapunnaya K.V. Organosilicon polyurethanes. Kiev: Naukova Dumka Publ., 1984. 221 p. (in Russ.)

36. Smetankina N.P., Miryan N.I. Investigation of relative reactivity of carbofunctional organosilicon isocyanates. *Zhurnal obshchey khimii (Rus. J. Gen. Chem.)*. 1971; 41(5): 1148–1150. (in Russ.)

37. Grekov A.P. Organic chemistry of hydrazine. Kiev: Tekhnika Publ., 1966. 235 p. (in Russ.)

38. Buu-Hoi N.P., Xuong N.D., Gazave J.M.,

натов // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. Вып. 5. С. 1148–1150.

37. Греков А.П. Органическая химия гидразина. Киев: Техника, 1966. 235 с.

38. Buu-Hoi N.P., Xuong N.D., Gazave J.M., Schembri, Nam N.H., Long C.T. Relations entre structure moleculaire et activite tuberculostatique dans le groupe des acyl-1-aryl-4 thiosemicarbazides // Bull. Soc. Chim. Fr. 1956. P. 363–365.

39. Mahmoodi N.O., Namroudi M., Pirbasti F.G., Roohi H., Nikokar I. Practical one-pot synthesis of semicarbazone derivatives via semicarbazide, and evaluation of their antibacterial activity // Res. Chem. Intermed. 2016. V. 42. № 4. P. 3625–3636.

Schembri, Nam N.H., Long C.T. Relations entre structure moleculaire et activite tuberculostatique dans le groupe des acyl-1-aryl-4 thiosemicarbazides. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1956; 363-365.

39. Mahmoodi N.O., Namroudi M., Pirbasti F.G., Roohi H., Nikokar I. Practical one-pot synthesis of semicarbazone derivatives via semicarbazide, and evaluation of their antibacterial activity. *Res. Chem. Intermed.* 2016; 42(4): 3625-3636.

Об авторах:

Кирилин Алексей Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Белова Лия Олеговна, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Кирилина Надежда Ивановна, кандидат химических наук, ведущий инженер АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38).

Петроградский Артем Викторович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Шембель Нелли Леонидовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Alexey D. Kirilin, D.Sc. (Chem.), Professor, Head of the Andrianov Chair of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Liya O. Belova, D.Sc. (Chem.), Professor of the Andrianov Chair of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Nadezhda I. Kirilina, Ph.D. (Chem.), Principal Engineer of the State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (38, shosse Entuziastov, Moscow, 111123, Russia).

Artem V. Petrogradsky, Ph.D. (Chem.), Senior Researcher of the Andrianov Chair of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Nelli L. Shembel, Ph.D. (Chem.), Senior Researcher of the Chair of Chemistry and Technology of Plastics and Polymeric Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Для цитирования: Кирилин А.Д., Белова Л.О., Кирилина Н.И., Петроградский А.В., Шембель Н.Л. Особенности взаимодействия изоцианатов с производными гидразина // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 4. С. 39–49.

For citation: Kirilin A.D., Belova L.O., Kirilina N.I., Petrogradsky A.V., Shembel N.L. Peculiarities of isocyanates interaction with hydrazine derivatives. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(4): 39-49. (in Russ.)

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

**А.С. Фролов, Е.А. Курганова[@], Е.М. Яркина, Н.В. Лебедева, Г.Н. Кошель,
А.С. Каленова**

Ярославский государственный технический университет, Ярославль 150023, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: kurganovaeva@yustu.ru

Изучено жидкофазное окисление циклогексана в циклогексанол и циклогексанон в отсутствие растворителей, под давлением воздуха 0.5–5 МПа, в интервале температур 115–150 °С, катализируемое N-гидроксифталимидом (Н-ГФИ). Впервые установлено, что использование в качестве катализатора Н-ГФИ вместо традиционно используемых солей металлов переменной валентности позволяет в 2-3 раза повысить конверсию исходного углеводорода, а селективность – с 70-75 до 90%. Совместное применение Н-ГФИ с ацетатом кобальта(III) приводит к дополнительному повышению конверсии циклогексана на 30-40%, селективности образования циклогексанола и циклогексанона – до 94-97%, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом между двумя компонентами катализатора. Обсужден механизм каталитического окисления циклогексана до циклогексанола и циклогексанона. Высказано предположение, что Н-ГФИ в процессе окисления циклогексана выполняет двоякую роль – катализирует превращение циклогексана в циклогексанол и циклогексанон и, с другой стороны, способствует превращению циклогексанола в циклогексанон, тем самым существенно снижая образование адипиновой кислоты и ее эфиров – побочных продуктов реакции и повышает селективность окисления. Это также объясняет необычно высокое (1.3-1.5 : 1) соотношение кетон : спирт в продуктах окисления циклогексана в присутствии Н-ГФИ. Высокая селективность образования целевых продуктов, конверсия циклогексана, умеренная температура, доступный катализатор дают основание считать, что данный метод окисления циклогексана в циклогексанол и циклогексанон может представлять интерес для дальнейшего практического использования.

Ключевые слова: циклогексан, окисление, N-гидроксифталимид, циклогексанол, циклогексанон.

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-4-50-57

INTENSIFICATION OF THE CYCLOHEXANE LIQUID PHASE OXIDATION PROCESS

**A.S. Frolov, E.A. Kurganova[@], E.M. Yarkina, N.V. Lebedeva, G.N. Koshel,
A.S. Kalenova**

Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl 150023, Russia

[@]Corresponding author e-mail: kurganovaeva@yustu.ru

Liquid-phase oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone was studied in the absence of solvents under an air pressure of 0.5–5 MPa, in the temperature range 115–150 °C, catalyzed by N-hydroxyphthalimide (N-HPI). It was established for the first time that the use of N-HPI as a catalyst in place of the conventionally used metal salts of variable valence allowed a 2-3-fold increase in the conversion of the initial hydrocarbon and selectivity from 70-75 to 90%. The combined use of N-HPI with cobalt(III) acetate results in an additional increase in the conversion of cyclohexane by 30-40%, the selectivity of cyclohexanol and cyclohexanone formation to 94-97%, which seems to be due to the synergistic effect between the two components of the catalyst. The mechanism of catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone is discussed. It has been suggested that N-HPI plays a dual role in the oxidation of cyclohexane: it catalyzes the conversion of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone and, on the other hand, promotes

the conversion of cyclohexanol to cyclohexanone, thereby substantially reducing the formation of adipic acid and its esters, by-products of the reaction, and increases selectivity of oxidation. This also explains the unusually high (1.3-1.5 : 1) ketone: alcohol ratio in the oxidation products of cyclohexane in the presence of N-HPI. The high selectivity of the formation of the desired products, the conversion of cyclohexane, the moderate temperature, the available catalyst, suggest that this method of oxidizing cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone may be of interest for further practical use.

Keywords: cyclohexane, oxidation, N-hydroxyphthalimide, cyclohexanol, cyclohexanone.

Среди большого многообразия крупнотоннажных процессов нефтехимического синтеза окисление циклогексана (ЦГ) в циклогексанон (ЦГ-он) и циклогексанол (ЦГ-ол) занимает одно из лидирующих позиций. Это связано с тем, что ЦГ-ол и ЦГ-он являются распространенными растворителями, базовыми мономерами в индустрии полиамидных полимеров, пластмасс, изоляционных материалов и др. [1]. ЦГ-ол также используется в качестве противовспенивателя и гомогенизирующего средства, например, в дезинфицирующих препаратах; матирующего средства для химических волокон; при азеотропном обезвоживании гидразина [2]. Производство и потребление ЦГ-ола и ЦГ-она постоянно возрастают.

Технология окисления ЦГ отличается простой, одностадийностью, доступностью и низкой стоимостью сырья и окислительного агента – воздуха. В то же время, несмотря на отмеченные преимущества, процесс жидкофазного окисления ЦГ имеет ряд существенных недостатков. Так, например, при окислении ЦГ (температура 120–160 °С, давление воздуха 1–2 МПа, в присутствии кобальтсодержащих катализаторов) конверсия ЦГ не превышает 3–5%, селективность образования целевых продуктов 70–75%, а соотношение ЦГ-ола и ЦГ-она в получаемом оксидате близко к 1:1 [3]. Традиционно большие затраты на утилизацию побочных продуктов, выделение и очистку ЦГ в значительной степени снижают рентабельность этого производства.

Несмотря на указанные недостатки, окисление ЦГ до сих пор занимает лидирующее место среди известных методов получения ЦГ-она и ЦГ-ола. В этой связи важной задачей является поиск путей усовершенствования существующей технологии окисления ЦГ.

За длительный (более 50 лет) период промышленной эксплуатации процесса окисления ЦГ в ЦГ-ол и ЦГ-он его технология не претерпела существенных изменений. За это время было предпринято большое количество попыток интенсифицировать этот процесс, однако ни одна из них не нашла своего практического применения [4–6].

Усовершенствование процесса жидкофазного окисления ЦГ, направленное на повышение конверсии ЦГ и селективности образования ЦГ-ола и ЦГ-она, является важной и актуальной задачей, которая может

быть решена с использованием органических катализаторов.

Предлагаемый в данной работе метод аэробного окисления ЦГ в отсутствие растворителя, в присутствии «органического катализатора» – N-гидроксифталимида (N-ГФИ) – один из возможных реальных путей повышения эффективности процесса окисления ЦГ.

Экспериментальная часть

В работе использовали циклогексан и ацетат кобальта марки «х.ч.» без дополнительной очистки. В качестве катализатора применялся N-гидроксифталимид, полученный взаимодействием фталевого ангидрида (0.1 моль) и гидроксилamina солянокислого (0.11 моль) в среде пиридина при температуре 42 °С. Осадок N-ГФИ отделяли, промывали на фильтре 0.01 н. раствором уксусной кислоты и сушили в вакууме. Чистота полученного продукта определялась по его температуре плавления ($T_{пл}$ 231.5 °С, литер. данные $T_{пл}$ = 233 °С [7]).

Окисление циклогексана проводили в установке для окисления сжиженных углеводородных газов (УОСУГ) в реакторе, выполненном из стали 1Х18Н9Т. Схема установки изображена на рис. 1 и состоит из следующих узлов: реактор-окислитель (1) (полый цилиндр объемом 180 см³). На верхней части реактора имеется наружная резьба, при помощи которой он соединяется гайкой с головкой. В крышке реактора укреплены трубки: барботер для воздуха, поступающего на окисление, и карман для термпары. Также в крышке реактора укреплен конец водяного холодильника. На реактор надевается электрическая печь (2) для обогрева реакционной массы. Магнитная мешалка (3) приводится в движение с помощью сердечника и магнитной катушки (4). Попеременное включение и выключение тока в катушке с помощью прерывателя проводит мешалку в движение «вверх-вниз». Магнитная мешалка установлена прямо на водяном холодильнике (5), приваренном к головке реактора, что обеспечивает хорошие условия работы катушки. Все соединения установки выполнены на фторопластовых прокладках. В реактор загружали ЦГ и катализатор. Затем реактор присоединяли к головке с помощью гайки. Воздух из баллона (8) через реактор подавали в систему. Расход воздуха измеряли реометром (6), установленным на

линии сброса. Одновременно осуществляли нагрев реакционной смеси печью и включение мешалки. Процесс окисления продолжали 1–2 ч. По окончании окисления выключали обогрев, реактор охлаждали холодной водой, давление в системе сбрасывали до атмосферного и реактор отсоединяли от головки. После чего полученный оксидат отфильтровывали от выпадающего в осадок *N*-ГФИ и анализировали на содержание ЦГ-ола и ЦГ-она методом газожидкостной хроматографии.

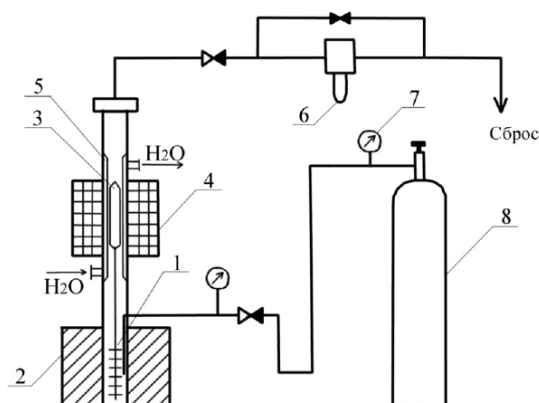


Рис. 1. Принципиальная схема установки окисления сжиженных углеводородных газов (УОСУГ):

- 1 – автоклав; 2 – электропечь; 3 – магнитная мешалка; 4 – электромагнит; 5 – холодильник; 6 – реометр; 7 – редуктор; 8 – баллон со сжатым воздухом;
 ►◄ – вентиль регулировочный.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Хроматек-кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка капиллярная СК-5, длиной 30 м, диаметром 0.32 мм, заполнена 5% фенил - 95% диметилполисилоксаном. Газ-носитель – азот, расход 2 см³/мин. Программированный подъем температуры – от 80 до 200 °С со скоростью 8 град./мин. Количественный расчет проводился методом внутреннего стандарта. Погрешность анализа концентраций продуктов окисления – 5%.

ИК-спектроскопический анализ осуществляли на приборе ИК-Фурье RX-1. Обработку спектров проводили по программе «Spektrum», предоставленной фирмой Perkin Elmer [8, 9]. Спектры записывались в области 4000–400 см⁻¹, образцы готовили в виде микрослоя между стеклами из бромида калия и в кювете из бромида калия с d = 0.0011 см.

Результаты и их обсуждение

Окисление циклогексана до циклогексанола и циклогексанона проводили воздухом под давлением в отсутствие растворителей, с использованием кобальтсодержащих соединений, *N*-ГФИ и их смесей.

Как видно из табл. 1, при использовании кобальтсодержащих катализаторов, независимо от их структуры, содержание ЦГ-ола и ЦГ-она в продуктах окисления ЦГ не превышает 1.5 и 1.6% масс. соответственно при селективности их образования 65–75%. Соотношение ЦГ-она и ЦГ-ола в этом случае близко к 1:1. Кроме целевых, в ходе реакции образуется ряд побочных продуктов, преобладающим является адипиновая кислота, содержание которой составляет около 0.4% масс. Полученные на УОСУГ результаты хорошо совпадают с параметрами окисления ЦГ в промышленных условиях, что позволяет в полной мере использовать эту установку для изучения закономерностей окисления ЦГ с достаточно хорошей воспроизводимостью результатов.

Одним из возможных направлений интенсификации процесса окисления ЦГ в ЦГ-ол и ЦГ-он является использование так называемых «органических катализаторов», наибольшее распространение из которых приобрел *N*-ГФИ и его производные. Их применение, как известно, позволяет существенно повысить селективность и скорость окисления органических соединений в том числе алкил- и циклогексилароматических углеводородов [10–13].

Действительно, как видно из табл. 1, использование в качестве катализатора *N*-ГФИ вместо солей кобальта позволило в 2-3 раза повысить конверсию исходного углеводорода. Так, например, при температуре 150 °С за один час реакции содержание ЦГ-ола и ЦГ-она в продуктах окисления составляет 3.2 и 5.7% масс. соответственно, при конверсии ЦГ 9-10%, а селективности 88-90%. Основным побочным продуктом, образующимся при окислении ЦГ, является адипиновая кислота, которая была выделена из кубового остатка, оставшегося после вакуумной ректификации. Наибольшее влияние на параметры окисления ЦГ оказывает температура: при ее повышении с 125 до 150 °С конверсия возрастает с 0.6 до 8-10%. Повторное использование *N*-ГФИ не снижает его каталитической активности.

Другим направлением повышения эффективности окисления ЦГ является использование в качестве катализаторов процесса *N*-ГФИ совместно с солями металлов переменной валентности [1, 14]. Применение *N*-ГФИ с ацетатом кобальта (по сравнению с окислением в присутствии индивидуального *N*-ГФИ) при температуре 145 °С приводит к дополнительному повышению конверсии ЦГ на 30-40%, селективности образования ЦГ-ола и ЦГ-она с 88-90% до 94-97% (табл. 2). По-видимому, это связано с синергетическим эффектом между двумя компонентами катализатора, одной из причин которого может быть образование их промежуточных комплексов с компонентами системы [15].

Таблица 1. Жидкофазное окисления ЦГ, катализируемое *N*-ГФИ (давление 2.0 МПа, продолжительность реакции 60 мин)

Температура, °С	Содержание <i>N</i> -ГФИ, % масс.	Содержание в продуктах окисления, % масс.			Конверсия ЦГ, %	Селективность образования ЦГ-ола и ЦГ-она, %
		ЦГ-ол	ЦГ-он	побочные продукты		
125	1.50	0.2	0.2	0.2	0.6	66.7
130	1.50	0.2	0.6	0.2	1.0	80.0
135	1.50	0.6	0.8	0.5	1.9	73.7
140	1.50	2.9	2.7	0.5	6.1	91.8
145	1.50	3.2	4.5	0.8	8.5	90.6
145	0*	1.5	1.6	1.2	4.3	72.1
145	0**	1.2	1.1	1.2	3.5	65.7
145	0***	1.3	1.3	1.3	3.9	66.7
150	0.10	2.6	2.2	0.5	5.3	90.6
150	0.25	3.6	4.2	0.9	8.7	89.7
150	0.50	3.6	4.7	1.1	9.4	88.3
150	1.00	3.6	5.2	1.1	9.9	88.9
150	1.50	3.2	5.7	1.0	9.9	89.9

* В качестве катализатора использовался ацетат кобальта(II) (0.03% масс.).

** В качестве катализатора использовался стеарат кобальта(II) (0.03% масс.).

*** В качестве катализатора использовался нафтенат кобальта(II) (0.03% масс.).

Таблица 2. Жидкофазное окисление ЦГ, катализируемое *N*-ГФИ с добавкой (0.15% масс.) ацетата кобальта(II)

Температура, °С	Давление, МПа	Время, мин	Содержание <i>N</i> -ГФИ, % масс.	Содержание в продуктах окисления, % масс.			Конверсия ЦГ, %	Селективность образования ЦГ-ола и ЦГ-она, %
				ЦГ-ола	ЦГ-она	побоч. продуктов		
115	1.5	60	1.5	0.4	0.4	0.2	0.9	78.7
120	1.5	60	1.5	1.1	1.0	0.2	2.3	91.3
125	1.5	60	1.5	2.0	2.4	0.1	4.4	97.7
130	1.5	60	1.5	2.4	3.7	0.2	6.3	96.8
135	2.0	60	0.1	3.4	2.8	0.2	6.4	96.9
135	2.0	60	0.25	4.0	4.5	0.4	8.9	95.5
135	2.0	60	0.5	3.7	4.5	0.3	8.5	96.5
135	2.0	60	1	3.9	4.2	0.4	8.5	95.3
135	1.5	60	1.5	2.2	3.1	0.3	5.6	94.7
135	2.0	60	1.5	2.5	6.3	0.4	9.2	95.7
135	5.0	60	1.5	3.6	5.3	0.5	9.4	94.7
135	2.0	60	2	2.5	5.0	0.4	7.9	94.9
135	2.0	60	2.25	2.3	2.0	0.6	4.9	87.8
140	1.5	60	1.5	3.1	3.6	0.3	7.0	95.7
145	0.5	60	1.5	1.2	1.4	0.2	2.8	92.9
145	1.0	60	1.5	4.2	5.8	0.4	10.4	96.2
145	1.5	15	1.5	1.4	1.5	0.1	3.0	96.6
145	1.5	30	1.5	1.9	2.1	0.2	4.2	95.2
145	1.5	45	1.5	3.3	3.5	0.4	7.2	94.4
145	1.5	60	1.5	5.2	7.2	0.8	13.2	93.9
145	1.5	90	1.5	5.0	6.8	1.0	12.8	92.2

Таблица 2. Окончание

145	1.5	120	1.5	4.8	6.8	1.1	12.7	91.3
145	2.0	60	1.5	4.3	5.7	0.6	10.6	94.3
145	3.0	60	1.5	4.3	5.4	0.6	10.3	94.2
145	4.0	60	1.5	4.0	5.3	0.7	10.0	93.0
145	5.0	60	1.5	4.2	6.0	0.8	11.0	92.7
150	1.5	60	1.5	5.3	6.1	0.8	12.1	93.4

Как и в случае окисления ЦГ с использованием *N*-ГФИ, особое влияние на селективность и конверсию процесса оказывает температура, при этом соотношение кетона и спирта составляет примерно 1.3-1.5:1. Наибольшего содержания ЦГ-ола и ЦГ-она – 5.2 и 7.2% масс. соответственно удается достичь

за 60 мин окисления ЦГ при температуре 145 °С, давлении 1.5 МПа и массовом соотношении *N*-ГФИ: ацетат кобальта(II) 10:1. Селективность образования целевых продуктов при этом составляет около 94%. Материальный баланс процесса в данных условиях представлен в табл. 3.

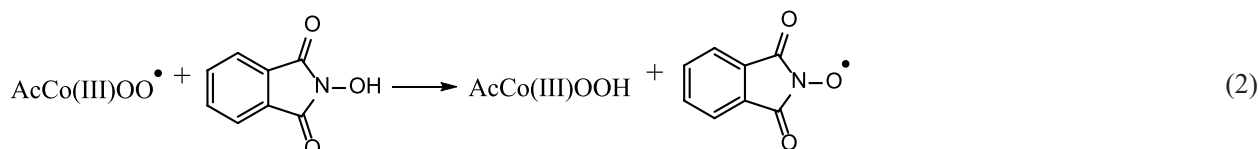
Таблица 3. Материальный баланс окисления циклогексана (содержание *N*-ГФИ 1.5% масс., содержание ацетата кобальта(II) 0.15% масс., температура 135 °С, давление 2 МПа, время реакции 1 ч)

Компонент	Загружено		Получено	
	г	% масс.	г	% масс.
ЦГ	38.90	98.35	33.7	82.9
ЦГ-ол	-	-	2.1	5.2
ЦГ-он	-	-	2.9	7.2
Ацетат кобальта	0.06	0.15	0.1	0.1
<i>N</i> -ГФИ	0.60	1.50	0.6	1.5
Адипиновая кислота	-	-	0.2	0.6
Другие побочные продукты	-	-	0.1	0.2
Потери	-	-	0.9	2.2
Сумма:	39.60	100.00	40.7	100.0

Как известно, основной причиной низкой селективности окисления ЦГ в ЦГ-ол и ЦГ-он является то, что эти вещества в большей степени, чем ЦГ, способны к окислительным превращениям. По своей реакционной способности циклогексан, ЦГ-ол и ЦГ-он находятся в соотношении 1:40:27 [16]. Таким образом, для повышения конверсии ЦГ и селективности процесса необходимо выводить продукты окисления из зоны реакции. Предложенный А.Н. Башкировым и реализованный в промышленности метод окисления ЦГ с использованием борной кислоты [3, 16] позволяет повысить селективность и конверсию окисления ЦГ за счет того, что она связывает ЦГ-ол в сложные эфиры, не способные к дальнейшему окислению. Роль *N*-ГФИ при окислении ЦГ, по-видимому, заключается в том, что в ходе ряда последовательных реакций, как показано на рис. 2, ЦГ-ол превращается в ЦГ-он и, таким образом, снижа-

ется возможность дальнейшего превращения ЦГ-ола в адипиновую кислоту и ее эфиры. В результате, соотношение ЦГ-он:ЦГ-ол возрастает с 1:1-2 до 1.5:1.

Основываясь на известных представлениях о механизмах окисления ЦГ, катализируемого солями металлов переменной валентности [3] и углеводов в присутствии фталимидных катализаторов [10], химизм окисления ЦГ с использованием комплексного катализатора (*N*-ГФИ и ацетат кобальта(II)) можно представить следующим образом. В присутствии солей металлов переменной валентности, таких как Co(II), реакция окисления циклогексана не требует термического инициирования. При этом процесс инициирования, вероятнее всего, заключается в образовании радикального комплекса Co(III)OO• (реакция 1), который реагирует с *N*-ГФИ с получением *N*-оксифталимидного радикала (PINO•) (реакция 2):



Превращение ЦГ в продукты окисления протекает по радикально-цепному механизму путем повторяющихся циклов элементарных стадий, особенность которых в том, что участвующие в этих ре-

акциях свободные радикалы, в том числе и $\text{PINO}^\bullet$, регенерируются в пределах каждого цикла [15]. Схема окислительных превращений ЦГ представлена на рис. 2.

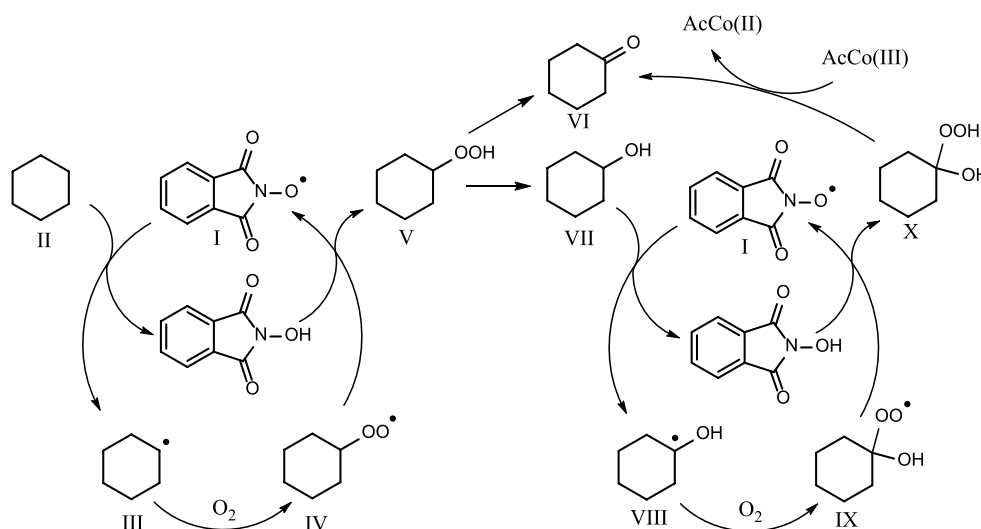


Рис. 2. Схема возможных превращений при окислении ЦГ в ЦГ-ол и ЦГ-он.

Образовавшийся радикал $\text{PINO}^\bullet$ (I) отрывает атом водорода от С-Н связи ЦГ (II) с образованием соответствующего циклогексильного радикала (III), который в присутствии кислорода превращается в пероксидный радикал (IV). Последний при взаимодействии с *N*-ГФИ превращается в циклогексилгидропероксид (V), разложение которого приводит к образованию продуктов реакции (VI, VII).

Одновременно с этим, *N*-оксифталиимидный радикал $\text{PINO}^\bullet$ отрывает атом водорода от циклогексанола (VII) с образованием α-гидроксициклогексильного радикала (VIII). Последний при взаимодействии с кислородом превращается в α-гидрокси-α-пероксидный радикал (IX), который затем трансформируется в циклогексанон (VI) через промежуточное образование α-гидроксициклогексильного гидропероксида (X).

Возможность окисления ЦГ-ола в ЦГ-он в условиях реакции была подтверждена в серии экспериментов по окислению чистого ЦГ-ола в присутствии *N*-ГФИ при давлении воздуха 2 МПа и температуре 135 °С.

Высокая селективность (90-93%) образования ЦГ-ола и ЦГ-она, конверсия ЦГ (10-13%), умеренная температура, доступный катализатор дают основание считать, что данный метод окисления ЦГ в ЦГ-ол и ЦГ-он может представлять интерес для дальнейшего практического использования.

Список литературы:

1. Фурман М.С., Гольдман А.М. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М.: Химия, 1967. 240 с.

Заключение

Изучено жидкофазное окисление циклогексана (ЦГ) в циклогексанол (ЦГ-ол) и циклогексанон (ЦГ-он) в отсутствие растворителя, катализируемое *N*-ГФИ, в интервале температур 115–150 °С воздухом под давлением в пределах 0.5–5.0 МПа. Найдены условия (температура 145 °С, давление воздуха 1.5 МПа, время реакции 1 ч), при которых с использованием *N*-гидроксифтальмида (*N*-ГФИ), по сравнению с ацетатом кобальта(II), конверсия ЦГ возрастает в 2-3 раза при селективности образования ЦГ-ола и ЦГ-она около 90%.

Окисление ЦГ в присутствии катализатора, модифицированного добавкой ацетата кобальта, позволяет дополнительно повысить конверсию ЦГ на 30-40%, а селективность образования целевых продуктов – до 93-95%. Обсужден механизм реакции. Высказано предположение, что *N*-ГФИ в процессе окисления ЦГ выполняет двойную роль – катализирует превращение ЦГ в ЦГ-ол и ЦГ-он и, с другой стороны, способствует превращению ЦГ-ола в ЦГ-он, тем самым существенно снижая образование адипиновой кислоты и ее эфиров – побочных продуктов реакции.

References:

1. Furman M.S., Goldman A.M. The production of cyclohexanone and adipic acid by oxidation of cyclohexane. Moscow: Khimiya Publ., 1967. 240 p. (in Russ.)

2. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 5. Три-Ятр / Редколл.: Зефиоров Н.С. (гл. ред.) и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. 783 с.
3. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 522 с.
4. Tong J., Li Zh., Xia Ch. Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents II // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. V. 231. P. 197–203.
5. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Мухаметшина Л.Ф. Способ получения циклогексанола: пат. 2420506 Рос. Федерация. № 2009138786/04; заявл. 20.10.2009; опубл. 10.06.2011, Бюл. № 16. 10 с.
6. Faraj M., Hile C.L. Sustained catalytic homogenous oxo-transfer oxidation of alkanes. Interaction of alkyl hydroperoxides with transition metal-substituted polyoxometalates // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987. № 9. P. 1487–1489.
7. Alfa Aesar Research Chemical Metals and Materials. A Johnson Matthey Company, 2008. 2741 p.
8. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 55 с.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство / Пер. Куплетской Н.Б. и Эпштейн Л.М. М.: Мир, 1985. 216 с.
10. Ishii Y., Sakaguchhi S., Iwahama T. Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions // *Adv. Synth. Catal.* 2001. V. 343. № 5. P. 393–427.
11. Курганова Е.А., Сапунов В.Н., Кошель Г.Н., Фролов А.С. Селективное аэробное окисление циклогексил- и втор-алкиларенов до гидропероксидов в присутствии *N*-гидроксифталимида // *Изв. академии наук. Сер. химическая.* 2016. № 9. С. 2115–2128.
12. Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel G.N., Sapunov V.N. Preparation of dimethyl-substituted cumene hydroperoxides // *Chimica Oggi – Chemistry Today.* 2015. V. 33. № 6. P. 54–61.
13. Соловьев М.Е., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н., Фролов А.С. Анализ термодинамики реакции окисления этил- и изопропилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида с помощью квантово-химических расчетов // *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 11. С. 35–37.
14. Shul'pin G.B. Metal-catalyzed hydrocarbon oxidations // *C. R. Chimie.* 2003. V. 6. P. 163–178.
15. Опейда И.А., Плехов А.Л., Куш О.В., Матвиенко А.Г. Комплексы *N*-гидроксифталимида и ацетата кобальта(II) в реакциях окисления алкиларенов
2. Chemical Encyclopedia: in 5 vols. V. 5. Tri-Yatr. Ed. Board: Zefirov N.S. (Editor-in-Chief) et al. Moscow: The Great Russian Encyclopedia, 1998. 783 p. (in Russ.).
3. Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. Moscow: Khimiya Publ., 1988. 522 p. (in Russ.).
4. Tong J., Li Zh., Xia Ch. Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents II. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005; 231: 197-203.
5. Dzhemilev U.M., Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Mukhametshina L.F. Method of producing cyclohexanol: pat. 2420506 Russian Federation. No. 2009138786/04, filled 10/20/2009; publ. 06/10/2011. (in Russ.).
6. Faraj M., Hile C.L. Sustained catalytic homogenous oxo-transfer oxidation of alkanes. Interaction of alkyl hydroperoxides with transition metal-substituted polyoxometalates. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987; (9): 1487-1489.
7. Alfa Aesar Research Chemical Metals and Materials. A Johnson Matthey Company, 2008. 2741 p.
8. Tarasevich B.N. IR spectra of the main classes of organic compounds. Moscow: Moscow State University, 2012. 55 p. (in Russ.).
9. Nakanishi K. Infrared Absorption Spectroscopy: Practical. San Francisco (Calif.): Holden-Day, 1964. 233 p.
10. Ishii Y., Sakaguchhi S., Iwahama T. Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions. *Adv. Synth. Catal.* 2001; 343(5): 393-427.
11. Kurganova E.A., Sapunov V.N., Koshel G.N., Frolov A.S. Selective aerobic oxidation of cyclohexyl- and sec-alkylarenes to hydroperoxides in the presence of *N*-hydroxyphthalimide. *Russ. Chem. Bull.* 2016; 65(9): 2115-2128. DOI: 10.1007/s11172-016-1560-3
12. Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel G.N., Sapunov V.N. Preparation of dimethyl-substituted cumene hydroperoxides. *Chimica Oggi – Chemistry Today.* 2015; 33(6): 54-61.
13. Soloviev M.E., Kurgamiva E.A., Rummyantseva Yu.B., Koshel G.N., Frolov A.S. Analysis of the thermodynamics of the reaction of the oxidation of ethyl and isopropylbenzene in the presence of *N*-hydroxyphenylimide by means of quantum chemical calculations. *Izvestiya VUZov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* (Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology). 2013; 56(11): 35-37. (in Russ.).
14. Shul'pin G.B. Metal-catalysed hydrocarbon oxidations. *C. R. Chimie.* 2003; 6: 163-178.
15. Opeida I.A., Plekhov A.L., Kushch O.V., Matvienko A.G. Complexes of *N*-hydroxyphthalimide

молекулярным кислородом // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 7. С. 1223–1228.

16. Suresh A.K., Sharma M.M., Sridhar T. Engineering aspects of industrial liquid-phase air oxidation of hydrocarbons // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 3958–3997.

and cobalt(II) acetate in the reactions of oxidation of alkylarenes with molecular oxygen. *Russ. J. Phys. Chem.* 2011; 85(7): 1119–1223.

16. Suresh A.K., Sharma M.M., Sridhar T. Engineering aspects of industrial liquid-phase air oxidation of hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000; 39: 3958–3997.

Об авторах:

Фролов Александр Сергеевич, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский проспект, д. 88). E-mail: frolovas.11@ystu.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>, ResearcherID I-8533-2018.

Курганова Екатерина Анатольевна, доктор химических наук, профессор кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский проспект, д. 88). E-mail: kurganovaeva@ystu.ru. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0087-1784>, ResearcherID B-4021-2018.

Яркина Елизавета Михайловна, магистрант 2 года обучения, ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский проспект, д. 88).

Лебедева Нина Валентиновна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский проспект, д. 88). E-mail: lebedevanv@ystu.ru.

Кошель Георгий Николаевич, доктор химических наук, профессор кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский проспект, д. 88). E-mail: koshelgn@ystu.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>, ResearcherID I-7782-2017.

Каленова Александра Сергеевна, студентка 5 курса, ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский проспект, д. 88).

About the authors:

Aleksandr S. Frolov, Ph.D. (Chem.), Senior Lecturer, General and Physical Chemistry Chair, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskiy Pr., Yaroslavl 150023, Russia). E-mail: frolovas.11@ystu.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>, ResearcherID I-8533-2018.

Ekaterina A. Kurganova, D.Sc. (Chem.), Professor, General and Physical Chemistry Chair, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskiy Pr., Yaroslavl 150023, Russia). E-mail: kurganovaeva@ystu.ru. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0087-1784>, ResearcherID B-4021-2018.

Elizaveta M. Yarkina, Student, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskiy Pr., Yaroslavl 150023, Russia).

Nina V. Lebedeva, Ph.D. (Chem.), Associated Professor, General and Physical Chemistry Chair, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskiy Pr., Yaroslavl 150023, Russia). E-mail: lebedevanv@ystu.ru.

Georgy N. Koshel, D.Sc. (Chem.), Professor, General and Physical Chemistry Chair, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskiy Pr., Yaroslavl 150023, Russia). E-mail: koshelgn@ystu.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>, ResearcherID I-7782-2017.

Aleksandra S. Kalenova, Student, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskiy Pr., Yaroslavl 150023, Russia).

Для цитирования: Фролов А.С., Курганова Е.А., Яркина Е.М., Лебедева Н.В., Кошель Г.Н., Каленова А.С. Интенсификация процесса жидкофазного окисления циклогексана // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 4. С. 50–57.

For citation: Frolov A.S., Kurganova E.A., Yarkina E.M., Lebedeva N.V., Koshel G.N., Kalenova A.S. Intensification of the cyclohexane liquid phase oxidation process. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(4): 50–57. (in Russ.)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ NiCrBSiC-WC

**А.Е. Затока¹, Д.В. Дробот², С.П. Мерчев³, С.В. Невежин⁴, А.С. Герасимов⁵,
Д.А. Ронжин^{2, @}**

¹ООО «Технологический центр «Техникорд», Москва 140000, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

³ООО «Технологические системы защитных покрытий», Москва 108852, Россия

⁴ООО «Технологии модификации поверхности», Астрахань 414000, Россия

⁵Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва 119991, Россия

@Автор для переписки, e-mail: kynavino@bk.ru

В работе исследовано влияние технологических параметров лазерной наплавки на толщину твердосплавных композитных покрытий со схожей по составу и свойствам матрицей NiCrBSiC и разным типам упрочняющих включений (сферические карбиды вольфрама WC и карбиды вольфрама из отходов твердосплавного производства). Особое внимание обращено на физико-механические и служебные свойства композитов, в частности, твердость и стойкость к абразивному износу. Установлено, что толщина твердосплавных композитных покрытий возрастает с увеличением мощности лазера и расхода транспортирующего газа, а также с уменьшением скорости и шага наплавки. Выявлено, что при добавлении 50% масс. WC-матрица имеет меньшие значения твердости: 540–560 HV, что позволяет получать структуру твердосплавных композитных покрытий без трещин, тогда как при добавлении 80% масс. WC твердость матрицы твердосплавных композитных покрытий повышается до 670 HV и структура покрытий без трещин не обеспечивается. Износостойкость композитов NiCrBSiC-WC, как и склонность к трещинообразованию, увеличивается с ростом процентного содержания карбида вольфрама. Отмечено, что износостойкость покрытия, полученного из порошка Техникорд 655-СЛ с упрочнением карбидом вольфрама из отходов твердосплавного производства, сопоставима с таковой для покрытий с добавлением сферического карбида вольфрама Tekmat WC-125. Покрытия из композитов NiCrBSiC-WC, полученные методом лазерной наплавки, позволяют повысить ресурс оборудования телеметрических систем. Удастся предотвратить истирание и обеспечить срок службы контактных площадок резистивиметра до 500 ч.

Ключевые слова: лазерная наплавка, композитное покрытие, твердость и износостойкость покрытия.

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-4-58-66

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF LASER SURFACING ON THE PROPERTIES OF NiCrBSiC-WC COMPOSITES

**A.E. Zatoka¹, D.V. Drobot², S.P. Merchev³, S.V. Nevezhin⁴, A.S. Gerasimov⁵,
D.A. Ronzhin^{2, @}**

¹Technology Center “Tekhnikord” Ltd., Moscow 140000, Russia

²MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

³“Technological Systems of Protective Coatings” Ltd., Moscow 108852, Russia

⁴“Technologies of Surface Modification” Ltd., Astrakhan 414000, Russia

⁵National University of Science and Technology “MISiS”, Moscow 119991, Russia

@Corresponding author e-mail: kynavino@bk.ru

It was investigated the influence of technological parameters of laser cladding on the thickness of the carbide composite coatings with similar composition and properties of matrix and different types of reinforcing inclusions (spherical tungsten carbides (WC) and recycled carbides). Special attention is paid to physical-mechanical and service properties of the composites such as hardness and resistance to abrasive wear. It is established that the thickness of the carbide composite coatings increases with increasing laser power and flow rate of the carrier gas, and with decreasing speed of the laser and the step of cladding. The study showed that at the addition of 50 wt.% WC matrix has smaller hardness values 540-560 HV, which allows to obtain the structure of the carbide composite coatings without cracks. At the same time, at addition of 80 wt.% WC matrix has higher hardness 670 HV, which does not provide the structure without cracks. Resistance of composites NiCrBSiC-WC to cracking, as well as their wear resistance, increases with increasing content of tungsten carbide. The wear resistance of the coatings received from powder Technicord 655-SL, with a reinforcement by recycled carbide, comparable to that for coatings from spherical tungsten carbide Tekmat WC-125. Coatings NiCrBSiC-WC, obtained by laser cladding, are used to increase the service life of the equipment telemetering systems, in particular, it is possible to prevent of abrasion and provide of increasing the service life of the contact pads of the equipment for measurement while drilling.

Keywords: laser cladding, composite coatings, hardness and wear resistance of the coating.

Введение

Технология лазерной наплавки применяется для нанесения твердосплавных композитных покрытий на изнашиваемые части узлов оборудования ответственного назначения, например, оборудования телеметрических систем, предназначенного для геофизических исследований скважин и контроля забойных параметров процессов бурения с целью обеспечения требуемого срока их службы.

В настоящее время для защиты от износа широкое применение нашли самофлюсующиеся материалы NiCrBSiC¹: хром обеспечивает стойкость к окислению и коррозии при повышенных температурах; бор и углерод, в свою очередь, понижают температуру плавления и способствуют формированию карбоборидов, повышая твердость и износостойкость покрытий; кремний добавляют для увеличения смачиваемости основы жидким металлом [1]. В результате легирования бором и кремнием в процессе наплавки также происходит самофлюсование: при высоких температурах образуется стекловидное шлаковое покрытие, защищающее металл наплавки от взаимодействия с кислородом и азотом воздуха [2]. Сплавы NiCrBSiC имеют низкую температуру плавления, что способствует уменьшению термического воздействия на деталь в процессе наплавки, за счет чего уровень остаточных деформаций и напряжений в основе значительно снижается [3–5].

Лазерная наплавка композитных твердосплавных покрытий NiCrBSiC+WC является одним из наиболее эффективных методов, применяемых для защиты от износа, среди таких альтернативных методов нанесения покрытий, как газотермическое напыление и плазменная наплавка покрытий, упрочненных соединениями WC/W₂C, Cr₃C₂, SiC, TaC,

¹ГОСТ 21448-75. Порошки из сплавов для наплавки. Технические условия.

TiB₂, и использования износостойких сталей типа Hardox 400 [6–10]. В настоящее время опубликовано большое количество работ [11–14], в которых сопоставляются методы нанесения композитных твердосплавных покрытий NiCrBSiC с различным содержанием упрочняющих включений. При этом сравнение характеристик композитных твердосплавных покрытий с разными типами упрочняющих включений приведены лишь в отдельных публикациях, что не позволяет оценить эффективность применения твердосплавных покрытий NiCrBSiC+WC для повышения ресурса оборудования, подверженного комплексу разрушающих факторов [15].

Цель настоящей работы – установить зависимость толщины композитного покрытия от параметров лазерной наплавки, а также проследить влияние типа упрочняющих включений на его твердость и износостойкость.

Методическая часть

При нанесении покрытий использовали порошок Техникорд 655 СЛ (Технологический центр «Техникорд», Россия) с упрочнением карбидами вольфрама из отходов твердосплавного производства. Помимо этого, для лазерной наплавки в качестве матрицы композитных покрытий брали самофлюсующийся сплав Höganäs 1035-40 (Компания Höganäs, Швеция), в качестве упрочняющих включений – порошки сферических карбидов вольфрама Tekmat WC-125 (Компания Tekna, Италия). Химический состав данных порошков представлен в табл. 1.

Подложкой служила низкоуглеродистая сталь Ст20, размер образцов 25×45×10 мм.

С целью установления влияния режимов лазерной наплавки на толщину композитного покрытия из порошка Техникорд 655-СЛ использовали четырехфакторный эксперимент для линейной модели в виде

полуребрики 2⁴⁻¹ по критериям ортогональности и ротативности. Функцией отклика являлась толщина наносимого покрытия. Факторы и интервалы их варьирования, приведенные в табл. 2, соответствуют типовым значениям для лазерной наплавки. Отработанные режимы использовали для нанесения композитных покрытий NiCrBSiC+WC, упрочненных сферическим карбидом вольфрама. Условия проведения экспериментов приведены в табл. 3.

Таблица 1. Химический состав исследуемых материалов

Порошки	Химический состав, % масс.
Техникорд 655-СЛ	Ni – осн.; Cr – 12.8; B – 1.00; Si – 1.48; W – 24.7; C – 0.24; Fe – 3.25
Höganäs 1035-40	Ni – осн.; Cr – 6.67; B – 1.22; Si – 0.45; C – 0.30; Fe – 3.37
Tekmat WC-125	W – осн.; C – 4.10; Fe – 0.53; Ni – 0.51; Cr – 0.44

Обработку экспериментальных данных осуществляли с помощью инструмента Design of experiments и Multiple Regression программного пакета STATISTICA 10².

Покрытия наносили при помощи комплекса лазерной наплавки LDF 6000-100 (Компания Trumpf, Германия; лазерная голова Process Optic) по методике [16].

С целью исследования микроструктуры образцов заранее готовили микрошлифы, для чего наплавленное покрытие резали, прессовали, шлифовали и полировали. Резку образцов осуществляли на прецизионном отрезном станке типа BRILLANT 220 (ATM, Германия). Использовали также корундовые отрезные диски Ø 150×0.45×12.7 мм. Подготовку поверхности «таблетки» выполняли на шлифовально-полировальной машине Saphir 520 (ATM, Германия). Запрессовку образцов проводили на ги-

Таблица 2. Факторы и интервалы их варьирования

Фактор	Наименование	Обозначение	Уровни			Интервал
			нижний	основной	верхний	
X1	Мощность лазера, кВт	P	1	1.25	1.5	0.25
X2	Скорость наплавки, м/мин	V	0.004	0.006	0.008	0.002
X3	Шаг наплавки, мм	L	1.2	1.4	1.6	0.2
X4	Расход транспортир.газа, л/мин	G	12	18	24	4

Таблица 3. Условия проведения эксперимента

№ эксперимента	Факторы эксперимента				Критерий оптимизации
	X1, кВт	X2, м/мин	X3, мм	X4, л/мин	Y, мм
1	1	0.004	1.2	12	2.8
2	1.5	0.004	1.6	12	2.5
3	1	0.004	1.6	24	2.3
4	1	0.008	1.2	24	1.4
5	1.5	0.008	1.2	12	1.7
6	1.5	0.004	1.2	24	3.5
7	1	0.008	1.6	12	1.2
8	1.5	0.008	1.6	24	2.8

дравлическом прессе Opal 460 (ATM, Германия), оснащенной системой нагрева и водяного охлаждения

Для полученных образцов исследовали структуру и измеряли микротвердость по Викерсу с помощью автоматического микротвердомера ZHVμ-AF (Zwick/Roell, Германия) с программным обеспечением для обработки результатов. Микротвердость измеряли по ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников» при нагрузке 200 гс. Толщину покрытия измеряли с помощью оптического микроскопа Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss, Германия). Износостойкость покрытий определяли, согласно стандарту ASTM G65-04 «Standard Test Method for Measuring Abrasion Using

the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus» по схеме сухой песок – обремененный диск. Абразивным материалом служил гранулированный кварцевый песок, величина зерна варьировалась от 150 до 425 мкм. Для обеспечения нужного размера зерна песок перед испытанием просеивали с помощью просеивающей машины «HAVER EML 200 Digital Plus T» (Компания HAVER & BOECKER, Германия). Содержание влаги в песке не превышало 0.5% от общей массы. При этом песок предварительно высушивали, нагревая до 100 °C и выдерживая при этой температуре в течение 90 мин.

²STATISTICA: Руководство пользователя. Copyright Stat Soft, 2011.

Испытания проводили по следующим режимам:

- длительность испытаний – 10 мин;
- нагрузка – 130 Н;
- скорость вращения диска – 200 об/мин.

Коэффициент износостойкости рассчитывали, исходя из объема, потерянного во время испытаний покрытия. Износ определяли путем взвешивания исследуемого образца до и после проведения испытаний. Взвешивание образцов осуществлялось на аналитических весах типа ES 520A Precisa (Швейцария) с точностью 0.0001 г.

Результаты и их обсуждение

Результаты регрессионного анализа экспериментальных данных по влиянию параметров лазерной наплавки на толщину композитного твердосплавного покрытия из порошка Техникорд 655-СЛ приведены в табл. 4, 5. Линейное уравнение регрессии адекватно экспериментальным данным по критерию Фишера для сс-числа степеней свободы и заданного р-уровня значимости. Все коэффициенты уравнения регрессии статистически значимы по t-критерию Стьюдента для заданного р-уровня значимости.

Таблица 4. Оценка адекватности линейной модели

Фактор	Суммы квадратов (SS)	сс	Средние квадраты (MS)	F	p
(1) P, кВт	0.980000	1	0.980000	3.178378	0.017263
(2) V, м/мин	2.000000	1	2.000000	6.486486	0.008417
(3) L, мм	0.045000	1	0.045000	0.145946	0.072789
(4) G, л/мин	0.405000	1	0.405000	1.313514	0.0334890
Ошибка	0.925000	3	0.308333		
Ошибка SS	4.355000	7			

Таблица 5. Оценка статистической значимости регрессионных коэффициентов*

Фактор	1	2	3	4	5	6
Св. член			1.875	1.89324	0.99036	0.039500
P, кВт	0.474372	0.266082	1.400	0.78528	1.78280	0.017263
V, м/мин	-0.677674	0.266082	-250.000	98.16016	-2.54686	0.008417
L, мм	-0.101651	0.266082	-0.375	0.98160	-0.38203	0.072789
G, л/мин	0.304953	0.266082	0.038	0.03272	1.14609	0.033489

*Примечание: 1 – стандартизованные регрессионные коэффициенты Бета; 2 – стандартные ошибки Бета; 3 – обычные регрессионные коэффициенты В; 4 – стандартные ошибки В; 5 – t(3); 6 – р-уровень.

Согласно результатам регрессионного анализа (табл. 5), зависимость толщины покрытия от параметров лазерной наплавки может быть оценена по уравнению регрессии:

$$S = 0.474 \times P - 0.678 \times V - 0.102 \times L + 0.305 \times G$$

Интерпретация приведенного уравнения показывает, что толщина твердосплавных композитных покрытий возрастает с увеличением мощности лазера и расхода транспортирующего газа, а также с уменьшением скорости лазера и шага наплавки.

Полученные в настоящей работе закономерности не противоречат литературным данным. Так, в [17] показано, что при лазерной наплавке толщина покрытия увеличивается с увеличением расхода транспортирующего газа (аргона) и мощности лазера. Нами выявлено, что увеличение мощности лазера на 0.25 кВт приводит к увеличению толщины наплавки в 1.8 раз, а увеличение расхода транспортирующего газа на 4 л/мин – к увеличению толщины в 1.5 раза. Менее значимым фактором является шаг наплавки:

уменьшение шага наплавки на 0.2 мм сопровождается увеличением толщины на треть. В то же время уменьшение скорости наплавки на 0.002 м/мин приводит к увеличению толщины наплавки в 2.5 раза.

С учетом результатов регрессионного анализа выбраны следующие режимы нанесения покрытий NiCrBSiC+WC:

- мощность лазера – 1350 Вт;
- скорость наплавки – 0.007 м/с;
- шаг наплавки – 1.6 мм;
- расход защитного газа аргона – 14 л/мин.

Регулировку расхода транспортирующего газа изменяли в зависимости от требуемого объемного содержания упрочняющих включений в композитных твердосплавных покрытиях.

Металлографические исследования композитных твердосплавных покрытий с различными типами упрочняющих включений (Техникорд 655-СЛ; Höganäs 1035 + 50% Tekmat WC-125; Höganäs 1035 + 80% Tekmat WC-125), показали, что имеются различия по твердости матрицы и упрочняющих включений (табл. 6).

Таблица 6. Твердость композитного твердосплавного покрытия

Название композитного твердосплавного покрытия	Твердость матрицы, HV _{0,2}	Твердость упрочняющих включений, HV _{0,2}
Höganäs 1035 + 50% Tekmat WC-125	561	2720
Höganäs 1035 + 80% Tekmat WC-125	674	2590
Техникорд 655-СЛ	620	1580

Очевидно, что при добавлении 50% масс. Tekmat WC-125 матрица покрытия обладает более низкими значениями твердости в сравнении с паспортными данными, и удастся получить структуру без трещин. При этом твердость упрочняющих включений карбидов соответствует паспортным данным. В то же время при добавлении 80% масс. Tekmat WC-125 в композитные

твердосплавные покрытия увеличивается твердость матрицы и снижается твердость упрочняющих включений в сравнении с паспортными данными, что приводит к образованию трещин (рис. 1), вероятно, вследствие декарбидизации первичного карбида вольфрама (WC) до вторичного W₂C и повышения содержания углерода в матричном сплаве NiCrBSiC [18].

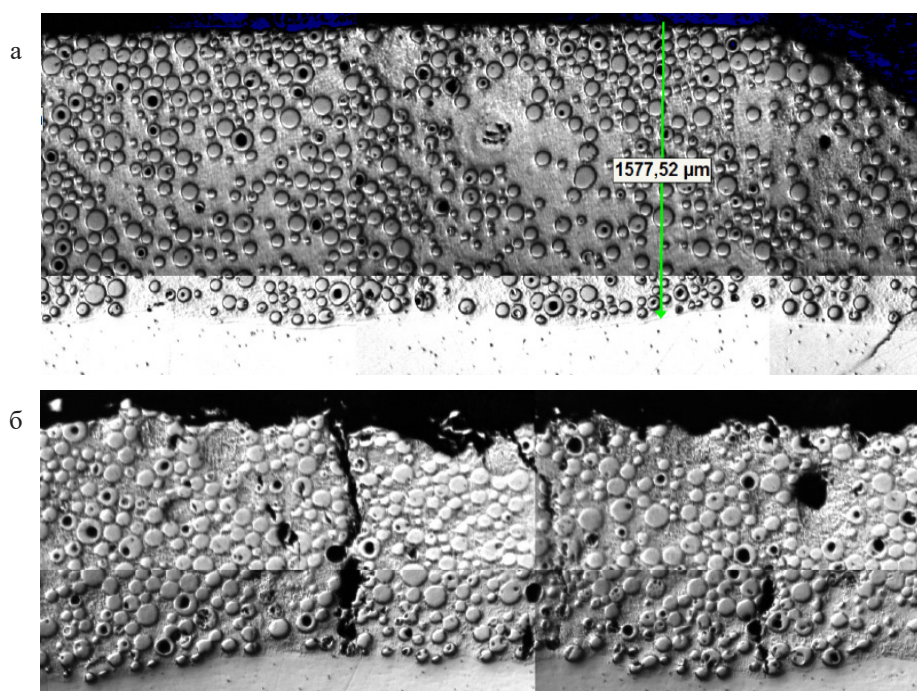


Рис. 1. Структура композитных покрытий при увеличении 500 мкм: Höganäs 1035 + 50% Tekmat WC-125 (а); Höganäs 1035 + 80% Tekmat WC-125 (б).

При нанесении покрытий из порошка Техникорд 655-СЛ нет необходимости в использовании механических смесей, поэтому удастся обеспечить равномерность распределения упрочняющих включений, предотвратить их растворение в металлической матрице, снизить количество трещин и пор в покрытии (рис. 2). В композитном твердосплавном покрытии из порошка Техни-

корд 655-СЛ матрица имеет схожие значения твердости с покрытием Höganäs 1035 + 50% Tekmat WC-125. Здесь упрочняющие включения карбидов из отходов твердосплавного производства имеют более низкие значения твердости по сравнению со сферическими карбидами вольфрама, обусловленные, по-видимому, типом исходного сырья, используемого для их производства.

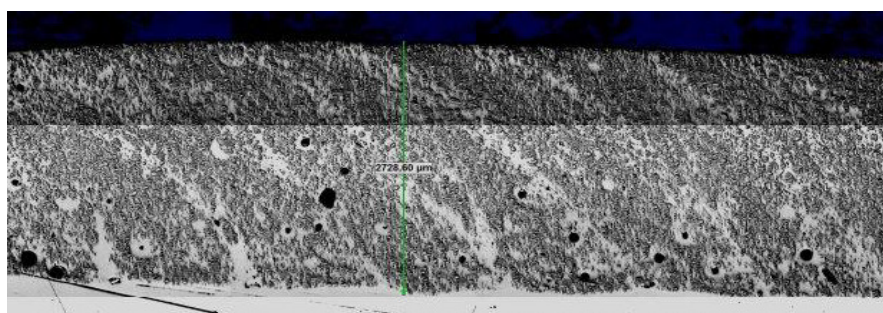


Рис. 2. Структура композитного покрытия Техникорд 655-СЛ при увеличении 1000 мкм.

Износостойкость покрытий

Роль упрочняющих фаз в композитах определяется их поведением при встрече с абразивом. Обычно они имеют более высокие механические свойства и характеризуются большей энергией разрушения, чем абразивы. Поэтому в процессе абразивного изнашивания столкновение с упрочняющей фазой приводит к частичному или полному разрушению абразивной частицы и к прекращению единичного акта изнашивания или уменьшению размеров повреждения [19]. Локальное поле напряжений, существующее вокруг частиц упрочняющих фаз, затрудняет движение дислокаций при пластической деформации, предшествующей разрушению металлической связки, тем самым затрудняя ее изнашивание. Функции барьеров на пути абразивных частиц упрочняющие фазы выполняют лучше в компактной форме: тонкие и длинные пластины упрочняющих фаз не в состоянии противостоять абразиву [20]. Этим объясняется большая эффективность упрочнения сплавов NiCrBSiC компактными карбидами вольфрама, которые образуют комплексы из частиц округлого сечения в сравнении с первичными фазами, выделяющимися при кристаллизации сплавов преимущественно в виде прямоугольников вытянутой формы.

Результаты испытаний износостойкости твердосплавных покрытий в соответствии с ASTM G65 показывают незначительную разницу в стойкости композитов с аналогичным содержанием карбидов различных типов (рис. 3).

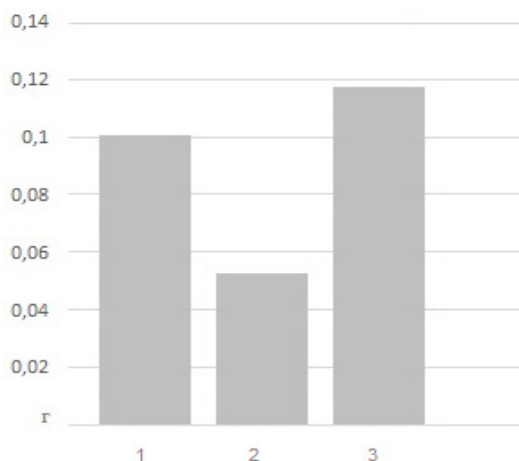


Рис. 3. Износостойкость покрытий:

- 1 – Höganäs 1035 + 50% Tekmat WC-125;
- 2 – Höganäs 1035 + 80% Tekmat WC-125;
- 3 – Техникорд 655-СЛ.

Износостойкость покрытия из порошка Техникорд 655-СЛ с упрочнением карбидами вольфрама из отходов твердосплавного производства сопоставима с таковой для покрытий с добавлением сферического карбида вольфрама Tekmat WC-125 при меньшей стоимости материала.

Полученные результаты согласуются с данными [15], где обсуждается стойкость к изнашиванию незакрепленным абразивом сплавов NiCrBSiC с различными видами карбидов в качестве упрочняющих фаз. Так, массовый износ композита NiCrBSiC + 50% WC в 2.5 раза ниже, чем у композитов NiCrBSiC + 50% TiC и NiCrBSiC + 50% VC.

Исследование стойкости композитов с карбидами TiC, NbC и WC при трении о закрепленные абразивные частицы показало [21], что в карбиде вольфрама высокая твердость сочетается с достаточной прочностью и пластичностью, вследствие чего абразивные частицы скользят по карбиду WC, не изнашивая его, в отличие от более твердых и хрупких карбидов TiC и NbC.

Из полученных данных следует, что покрытия из NiCrBSiC+WC, полученные методом лазерной наплавки, позволяют восстанавливать детали оборудования ответственного назначения.

В ходе эксплуатационных испытаний установлено, что для композитных твердосплавных покрытий, полученных плазменной наплавкой, истирание контактных площадок резистивиметра наступает после наработки в 350 ч. Композитные твердосплавные покрытия NiCrBSiC+WC, полученные по отработанной нами технологии лазерной наплавкой, продлевают срок службы резистивиметра до 500 ч (рис. 4).

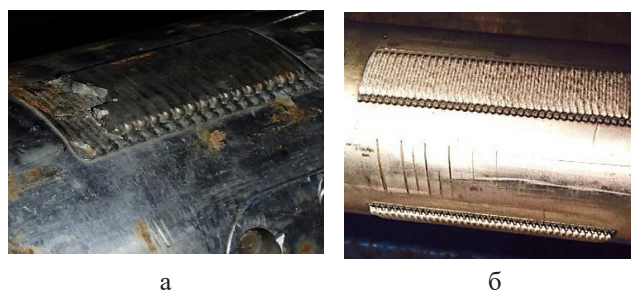


Рис. 4. Внешний вид покрытий, полученных плазменной наплавкой (а) и лазерной наплавкой (б).

Выводы

В ходе проделанной работы нами установлено, что толщина твердосплавных композитных покрытий возрастает с увеличением мощности лазера и расхода транспортирующего газа, а также с уменьшением скорости и шага наплавки, наиболее значимым фактором является скорость наплавки. Склонность композитов NiCrBSiC+WC, полученных методом лазерной наплавки, к трещинообразованию, как и их износостойкость, увеличивается с ростом процентного содержания карбида вольфрама: матрица, содержащая 80% масс. карбидов, провоцирует образование трещин предположительно за счет растворения упрочняющих включений в матрице с изначально высокой твердостью и формирования хрупкой эвтектики путем декарбидизации первичного карбида.

да вольфрама WC до вторичного W_2C . Матрица с добавлением 50% масс. карбида позволяет обеспечить наименьшее смешение слоя с подложкой и растворение карбида, соответственно, предотвратить микро-резание матрицы абразивными частицами и выкрашивание из нее упрочняющих включений.

Износостойкость покрытия из порошка Техникорд 655-СЛ с упрочнением карбидом вольфрама из отходов твердосплавного производства сопоставима

с таковой для покрытий с добавлением сферического карбида вольфрама Tekmat WC-125. При этом стоимость производства порошка Техникорд 655-СЛ в 1.5-2 раза ниже из-за низкой стоимости исходного сырья.

В ходе эксплуатационных испытаний узлов оборудования телеметрических систем показано, что композитные покрытия, полученные лазерной наплавкой, продлевают срок службы оборудования до 500 ч.

Список литературы:

1. Mrdak M., Vencel A., Cosic M. Microstructure and mechanical properties of the Mo-NiCrBSi coating deposited by atmospheric plasma spraying // *FME Trans.* 2009. V. 37. P. 27–32.
2. Yang J., Liu F., Miao X., Yang F. Influence of laser cladding process on the magnetic properties of WC-FeNiCr metal-matrix composite coatings // *J. Mater. Process. Technol.* 2012. V. 212. P. 1862–1868.
3. Макаров А.В., Саврай Р.А., Осинцева А.Л., Малыгина И.Ю. Влияние химического состава на трибологические свойства хромоникелевых покрытий, полученных методом газопорошковой лазерной наплавки // *Известия Челябинского научного центра.* 2009. № 2 (44). С. 28–33.
4. Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л., Поздеева Н.А. Влияние микроструктуры и фазового состава на трибологические свойства NiCrBSi лазерных покрытий // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук.* 2011. Т. 13. № 4 (3). С. 869–873.
5. Cai B., Tan Y.-F., He L., Tan H., Gao L. Tribological properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings // *Trans. Nonferr. Metal. Soc. China.* 2013. V. 13. P. 1681–1688.
6. Niranatlumpong P., Koiprasert H. Phase transformation of NiCrBSi-WC and NiBSi-WC arc sprayed coatings // *Surf. Coat. Tech.* 2011. V. 206. P. 440–445.
7. Guo Ch., Chen J., Zhou J., Zhao J., Wang L., Yu Y., Zhou H. Effects of WC-Ni content on microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-based alloys coating // *Surf. Coat. Tech.* 2012. V. 206. P. 2064–2071.
8. Liyanage T., Fisher G., Gerlich A.P. Microstructures and abrasive wear performance of PTAW deposited Ni-WC overlays using different Ni-alloy chemistries // *Wear.* 2012. V. 274-275. P. 345–354.
9. Si S.-H., Yuan X.-M., Liu Y.-L., He Y.-Z., Keesam Sh. Effect of laser power on microstructure and wear resistance of WCP/Ni cermet coating // *J. Iron Steel Res. Int.* 2006. V. 13. Iss. 3. P. 74–78.
10. Mendez P.F., Barnes N., Bell K., Borle S.D., Gajapathi S.S., Guest S.D., Izadi H., Gol A.K., Wood G. Welding processes for wear resistant overlays // *J.*

References:

1. Mrdak M., Vencel A., Cosic M. Microstructure and mechanical properties of the Mo-NiCrBSi coating deposited by atmospheric plasma spraying. *FME Trans.* 2009; 37: 27-32.
2. Yang J., Liu F., Miao X., Yang F. Influence of laser cladding process on the magnetic properties of WC-FeNiCr metal-matrix composite coatings. *J. Mater. Process. Technol.* 2012; 212: 1862-1868.
3. Makarov A.V., Savray R.A., Osintseva A.L., Malygina I.Yu. The influence of the chemical composition on the tribological properties of chromium-nickel coatings obtained by the method of gas-powder laser welding. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra* (Bull. of Chelyabinsk Scientific Center). 2009; 2(44): 28-33. (in Russ.)
4. Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L., Pozdeeva N.A. Effect of microstructure and phase composition on the tribological properties of NiCrBSi laser coatings. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk* (Bull. of Samara Scientific Center RAS). 2011; 13(4(3)): 869-873 (in Russ.)
5. Cai B., Tan Y.-F., He L., Tan H., Gao L. Tribological properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings. *Trans. Nonferr. Metal. Soc. China.* 2013; 13: 1681-1688.
6. Niranatlumpong P., Koiprasert H. Phase transformation of NiCrBSi-WC and NiBSi-WC arc sprayed coatings. *Surf. Coat. Tech.* 2011; 206: 440-445.
7. Guo Ch., Chen J., Zhou J., Zhao J., Wang L., Yu Y., Zhou H. Effects of WC-Ni content on microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-based alloys coating. *Surf. Coat. Tech.* 2012; 206: 2064-2071.
8. Liyanage T., Fisher G., Gerlich A. P. Microstructures and abrasive wear performance of PTAW deposited Ni-WC overlays using different Ni-alloy chemistries. *Wear.* 2012; 274-275: 345-354.
9. Si S.-H., Yuan X.-M., Liu Y.-L., He Y.-Z., Keesam Sh. Effect of laser power on microstructure and wear resistance of WCP/Ni cermet coating. *J. Iron Steel Res. Int.* 2006; 13(3): 74-78.
10. Mendez P.F., Barnes N., Bell K., Borle S.D., Gajapathi S.S., Guest S.D., Izadi H., Gol A.K., Wood G. Welding processes for wear resistant overlays. *J. Manuf.*

Manuf. Process. 2014. V. 16. P. 4–25.

11. Zikin A., Antonov M., Hussainova I., Katona L., Gavrilovic' A. High temperature wear of cermet particle reinforced NiCrBSi hardfacings // *Tribol. Int.* 2013. V. 98. P. 45–55.

12. Li Q., Song G.M., Zhang Y.Z., Lei T.C., Chen W.Z. Microstructure and dry sliding wear behavior of laser clad Ni-based alloy coating with the addition of SiC // *Wear.* 2003. V. 254. Iss. 3-4. P. 222–229.

13. Chao M.-J., Wang W.-L., Liang E.-J., Ouyang D. Microstructure and wear resistance of TaC reinforced Ni-based coating by laser cladding // *Surf. Coat. Tech.* 2008. V. 202. P. 1918–1922.

14. Yan H., Zhang P., Yu Zh., Lu Q., Yang Sh., Li Ch. Microstructure and tribological properties of laser-clad Ni-Cr/TiB₂ composite coatings on copper with the addition of CaF₂ // *Surf. Coat. Tech.* 2012. V. 206. P. 4046–4053.

15. Nurminen J., Näkki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding // *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2009. V. 27. № 2. P. 472–478.

16. Мисюров А.И., Федоров Б.М., Шиганов И.Н. Технология лазерной наплавки. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. 40 с.

17. Морозов Е.А. Исследование свойств покрытия из легированной стали, полученного лазерной наплавкой // *Современные проблемы науки и образования.* 2015. № 2(1). URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=20536>

18. Егунув А.И., Артеменко Ю.А., Путинцева М.Н., Чирков А.Е. Коаксиальная лазерная газопорошковая наплавка композиционного сплава системы WC+NiCrBSi: Влияние фазовых и структурных превращений на параметры качества покрытий // *Упрочняющие технологии и покрытия.* 2013. № 5. С. 22–26.

19. Shengfeng Z., Jiando L., Xiaoqin D., Jindo G., Zhengie G., Hongdo P. A comparative study of the structure and wear resistance of NiCrBSi/50 wt.% WC composite coatings by laser cladding and laser induction hybrid cladding // *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2016. V. 60. P. 17–27.

20. Крагельский И.В. Трение и износ. Беларусь: Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого, 2008. 224 с.

21. Филиппов М.А., Бараз В.Р., Гervasiev M.A., Розенбаум М.М. Методология выбора металлических сплавов и упрочняющих технологий в машиностроении. Т. 1. Стали и чугуны. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. 232 с.

Process. 2014; 16: 4-25.

11. Zikin A., Antonov M., Hussainova I., Katona L., Gavrilovic' A. High temperature wear of cermet particle reinforced NiCrBSi hardfacings. *Tribol. Int.* 2013; 98: 45-55.

12. Li Q., Song G.M., Zhang Y.Z., Lei T.C., Chen W.Z. Microstructure and dry sliding wear behavior of laser clad Ni-based alloy coating with the addition of SiC. *Wear.* 2003; 254(3-4): 222-229.

13. Chao M.-J., Wang W.-L., Liang E.-J., Ouyang D. Microstructure and wear resistance of TaC reinforced Ni-based coating by laser cladding. *Surf. Coat. Tech.* 2008; 202: 1918-1922.

14. Yan H., Zhang P., Yu Zh., Lu Q., Yang Sh., Li Ch. Microstructure and tribological properties of laser-clad Ni-Cr/TiB₂ composite coatings on copper with the addition of CaF₂. *Surf. Coat. Tech.* 2012; 206: 4046-4053.

15. Nurminen J., Näkki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2009; 27(2): 472-478.

16. Misyurov A.I., Fedorov B.M., Shiganov I.N. The technology of laser surfacing. Moscow: Bauman MSTU Publ., 2004. 40 p. (in Russ.)

17. Morozov E.A. Investigation of the properties of a coating of alloyed slab obtained by laser surfacing. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* (Modern Problems of Science and Education). 2015; 2(1). URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=20536> (in Russ.).

18. Egunov A.I., Artemenko Yu.A., Putintseva M.N., Chirkov A.E. Coaxial laser gas-powder overlaying of composite alloy of WC + NiCrBSi system: Influence of phase and structural transformations on parameters of coating quality. *Uprochnyayushchiye tekhnologii i pokrytiya* (Hardening Technologies and Coatings). 2013; (5): 22-26. (in Russ.)

19. Shengfeng Z., Jiando L., Xiaoqin D., Jindo G., Zhengie G., Hongdo P. A comparative study of the structure and wear resistance of NiCrBSi/50 wt.% WC composite coatings by laser cladding and laser induction hybrid cladding. *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2016; 60: 17-27.

20. Kragel'skiy I.V. Friction and wear. Belarus: V.A. Belyi Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems Publ., 2008. 224 p. (in Russ.).

21. Filippov M.A., Baraz V.R., Gervasiev M.A., Rosenbaum M.M. Methodology of selection of metal alloys and hardening technologies in mechanical engineering. V. 1. Steel and cast iron. Ekaterinburg: Ural University Publ., 2013. 232 p. (in Russ.)

Об авторах:

Затока Анатолий Ефимович, кандидат технических наук, директор ООО «Технологический Центр “Техникорд”» (140000, Россия, г. Люберцы, Октябрьский проспект, д. 259-а).

Дробот Дмитрий Васильевич, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: dvdrobot@mail.ru

Мерчев Сергей Петрович, заместитель генерального директора ООО «Технологические системы защитных покрытий» (108851, Россия, Москва, Щербинка, Симферопольское ш., д. 19). E-mail: s.merchev@tspc.ru

Невежин Станислав Владимирович, кандидат технических наук, заместитель генерального директора ООО «Технологии модификации поверхности» (414000, Россия, Астрахань, ул. 1-я Вишневая, д. 3). E-mail: nsv@otempo.ru

Герасимов Андрей Сергеевич, научный сотрудник, ФГАОУ НИТУ «Московский институт сталей и сплавов» (19991, Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: Gera1_23@mail.ru

Ронжин Дмитрий Александрович, магистрант кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kynavino@bk.ru

About the authors:

Anatoly E. Zatoka, Ph.D. (Eng.), Director, Technology Center “Tekhnikord” Ltd. (259-a, Oktyabr'skiy Pr., Lyubertsy 140000, Russia).

Dmitry V. Drobot, D.Sc. (Chem.), Professor, K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: dvdrobot@mail.ru

Sergey P. Merchev, Deputy General Director, “Technological Systems of Protective Coatings” Ltd. (19, Simferopol shosse, Shcherbinka, Moscow 108851, Russia). E-mail: s.merchev@tspc.ru

Stanislav V. Nevezhin, Ph.D. (Eng.), Deputy General Director, “Technologies of Surface Modification” Ltd. (3, 1st Vishnevaya st., Astrakhan 414000, Russia). E-mail: nsv@otempo.ru

Andrey S. Gerasimov, Research Scientist, National University of Science and Technology MISiS (4, Leninsky Pr., Moscow 19991, Russia). E-mail: Gera1_23@mail.ru

Dmitry A. Ronzhin, Graduate Student, K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: kynavino@bk.ru

Для цитирования: Затока А.Е., Дробот Д.В., Мерчев С.П., Невежин С.В., Герасимов А.С., Ронжин Д.А. Влияние технологических параметров лазерной наплавки на свойства композитов NiCrBSiC-WC // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 4. С. 58–66.

For citation: Zatoka A.E., Drobot D.V., Merchev S.P., Nevezhin S.V., Gerasimov A.S., Ronzhin D.A. The influence of technological parameters of laser surfacing on the properties of NiCrBSiC-WC composites. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(4): 58-66. (in Russ.)

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМОГО
СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРПОЛИОЛА
НА ОСНОВЕ 2,2-БИС(МЕТИЛОЛ)ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**В.И. Гомзяк^{1,2,@}, А.А. Пучков^{1,2}, Н.Е. Артамонова¹, Д.К. Поляков²,
Г.А. Симакова¹, И.А. Грицкова¹, С.Н. Чвалун^{1,2}**

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва 123182, Россия

@Автор для переписки, e-mail: vgomzyak@gmail.com

Синтетические поверхностно-активные вещества широко используются в самых различных отраслях – от медицины до сельского хозяйства, причем повышенный интерес представляют биодеструктируемые ПАВ. Перспективными соединениями для синтеза таких ПАВ являются полиэтиленоксид и сложные полиэфиры α-гидроксикислот: полилактид, полигликолид, поли(ε-капролактон), полигидроксibuтират, а также их сополимеры. Поскольку продуктами деструкции таких полимерных ПАВ являются естественные метаболиты, их применение в медицине и биотехнологии довольно перспективно. В ряде работ показаны преимущества полимерных сверхразветвленных ПАВ по сравнению с линейными ПАВ, однако систематические исследования взаимосвязи структуры амфифильных сверхразветвленных ПАВ с их поверхностной активностью отсутствуют.

Сверхразветвленные биоразлагаемые полиэфирполиолы на основе 2,2-бис(метилол)пропионовой кислоты широко используются в качестве модификаторов полимерных материалов (например, при производстве лакокрасочных материалов), добавок к полимерам для улучшения экструзии, а также в качестве наноконтейнеров для адресной доставки лекарственных соединений. В настоящей работе изучены коллоидно-химические свойства полиэфирполиола 2,2-бис(метилол)пропионовой кислоты четвертой псевдогенерации (торговое имя Boltorn H40) и показано, что данное соединение обладает поверхностно-активными свойствами и снижает межфазное натяжение на границе углеводородный раствор ПАВ/вода до низких значений.

Ключевые слова: биоразлагаемые полимеры, сверхразветвленные полимеры, поверхностно-активные вещества, наночастицы.

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-4-67-73

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF BIODEGRADABLE HYPERBRANCHED
POLYESTER POLYOL BASED ON 2,2-BIS(METHYLOL)PROPIONIC ACID**

**V.I. Gomzyak^{1,2,@}, A.A. Puchkov^{1,2}, N.E. Artamonova¹, D.K. Polyakov²,
G.A. Simakova¹, I.A. Gritskova¹, S.N. Chvalun^{1,2}**

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow 123182, Russia

@Corresponding author e-mail: vgomzyak@gmail.com

Synthetic surfactants have a wide application in various areas from medicine to agriculture, with biodegradable surfactants holding the greatest promise. Promising compounds for the synthesis of such surfactants are polyethylene oxide and polymers are the poly(α -hydroxyacid)s: polylactide (i.e. PLA), polyglycolide (i.e. PGA), poly- ϵ -caprolactone (PCL), polyhydroxybutyrate (PHB) and their copolymers. Because the biodegradation of polymeric surfactants yields natural metabolites, their medical and biotechnological applications are most attractive. A number of studies shows advantages of branched polymer surfactants compared linear surfactants, however, systematic studies of the correlation between the branched structures of amphiphilic copolymers and their surface activities are absent.

Hyperbranched polyester polyol based on 2,2-bis(methylol)propionic acid are widely used as modifiers of polymeric materials (for example, in the manufacture of paintwork materials), additives for polymers to improve extrusion and also as nanocontainers for targeted drug delivery. In the present study the colloidal chemical properties of the polyether polyol 2,2-bis(methylol)propionic acid of the fourth pseudo generation (trade name Boltorn H40) were studied and it was shown that they reduce the interfacial tension at the hydrocarbon solution of surfactant/water to low.

Keywords: biodegradable polymers, hyperbranched polymers, surfactants, nanoparticles.

Алифатические сверхразветвленные биоразлагаемые полиэфиры привлекают все большее внимание исследователей благодаря своим необычным свойствам. В частности, полиэфирполиолы на основе 2,2-бис(метилol)пропионовой кислоты широко используются в качестве вспомогательных агентов и модификаторов при производстве эпоксидных и алкидных смол, полиуретанов, органических стекол и др. Наличие большого количества периферийных гидроксильных групп делает их привлекательными для использования в качестве основы при получении биоразлагаемых блок-сополиэфиров для направленной доставки лекарственных веществ.

Из литературы известно [1–3], что полиэфирполиолы семейства *Boltorn*, в частности *Boltorn H40*

(рис. 1), хорошо растворяются в некоторых органических полярных растворителях, таких как диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетон и др., и не растворяются в метиленхлориде, тетрагидрофуране (ТГФ), этилацетате, ацетонитриле.

Наличие большого количества протондонорных гидроксильных и протонаакцепторных карбонильных групп в структуре полиэфирполиолов обуславливает наличие ярко выраженных как внутримолекулярных, так и межмолекулярных водородных связей, которые сохраняются даже при повышенных температурах.

Ввиду большого количества гидроксильных групп, полиэфиры семейства *Boltorn* относят к полиспиртам, и для оценки их гидрофильно-липофильно-

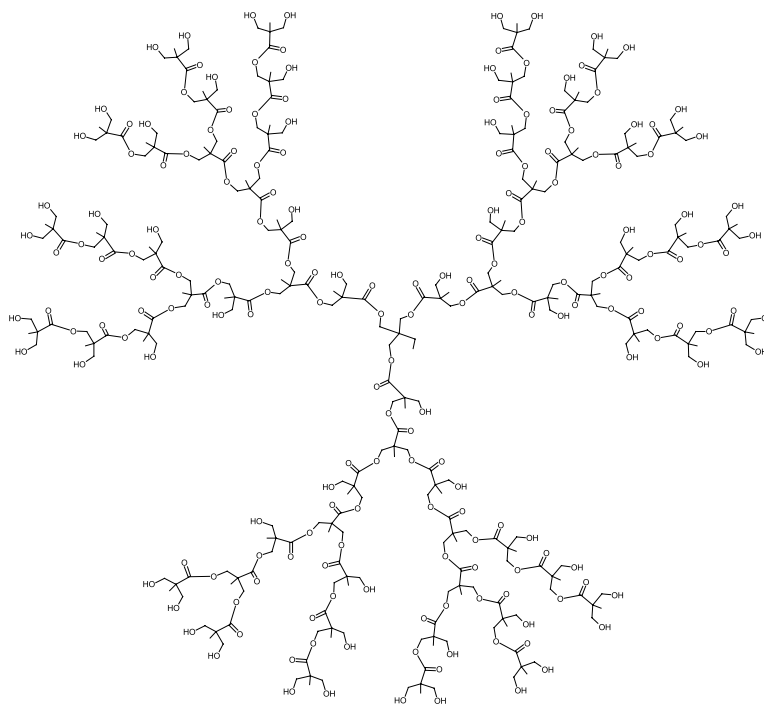


Рис. 1. Структурная формула полиэфирполиола *Boltorn H40*.

го баланса (ГЛБ) мы предложили подходы, опирающиеся на хорошо известные в органической химии факты о том, что низкомолекулярные первичные алифатические спирты, до пропилового включительно, смешиваются с водой во всех отношениях. Однако при достижении числа атомов углеродов в молекуле монофункционального первичного спирта, равного 4, свойства спиртов скачкообразно изменяются: существенно падает растворимость в воде, изменяются вязкость, спектральные характеристики и т. д. С дальнейшим повышением молекулярного веса растворимость спиртов уменьшается и для высших гомологов она практически равна нулю.

Вероятным объяснением указанному факту считают десольватацию, которая и вызывает скачкообразное изменение свойств. Аналогичные явления могут быть продемонстрированы и на примере алифатических (жирных) карбоновых кислот. Низшие члены ряда жирных кислот смешиваются с водой в любых отношениях, а начиная с масляной (также изомасляной) кислоты, это – ограниченно растворимые в воде маслянистые жидкости. Можно отметить, что, в отличие от спиртов, существенное изменение свойств карбоновых кислот отмечается при переходе от масляной к валериановой кислоте (4 и 5 углеродных атомов соответственно). Это свидетельствует в пользу того, что карбоксильные группы более прочно связаны водородными связями с водой, чем гидроксильные, и десольватируются несколько труднее, сохраняя тем не менее эффект скачкообразного изменения свойств при увеличении числа углеродных атомов в молекуле всего на один.

Основным мономером для получения полиэфира *Boltorn* является 2,2-бис(метилпропионовая кислота (МПК), хорошо растворимая в воде, нерастворимая в ацетоне. Исследуемый в работе полиэфир *Boltorn H40*, ввиду неидеальности его структуры, принято называть полиэфирполиолом четвертой «псевдогенерации». При синтезе полиэфира *Boltorn* конденсацией триметилпропана (ТМП, разветвляющий центр) с МПК в условиях, близких к идеальным, неизбежно происходит перераспределение гидрофобных и гидрофильных ее частей по ходу процесса, причем последняя вытесняется ближе к периферии. Возникает дифильность молекулы в целом, причем четкого разграничения гидрофобного ядра и гидрофильной периферии нет. Внешний слой, наиболее богатый гидроксильными группами, можно рассматривать как наиболее гидратированный водой. Внутренние слои, вероятно, характеризуются постепенным переходом к гидрофобности [3–5].

К сожалению, литературные данные, посвященные исследованию растворимости в воде полиэфира *Boltorn*, практически отсутствуют. Нам удалось установить, что ориентировочная концентрация полу-

ченного при комнатной температуре, визуально прозрачного водного раствора полиэфира *Boltorn H40* не превышает 0.001% масс. Однако даже столь невысокая концентрация растворившегося полиола демонстрирует совершенно явные его поверхностно-активные свойства, в результате чего многие вещества в этих условиях эмульгируются в воде (толуол, алифатические углеводороды, жиры). При повышении температуры воды вплоть до 100 °С растворимость *Boltorn H40* заметно повышается, однако при последующем понижении ее до комнатной часть полимера выпадает в виде тонкой суспензии, при этом наблюдается повышение вязкости. Ориентировочная растворимость *Boltorn H40*, определенная гравиметрически, составляет около 0.08% масс.

Как уже отмечалось выше, большое влияние на физические свойства многофункциональных низкомолекулярных соединений, содержащих как гидроксильные (спирты), так и карбоксильные (карбоновые кислоты) группы, оказывает соотношение длины углеводородной цепи и количества полярных групп. Определенное соотношение, скорее всего, имеет место и практически количественно повторяется для относительно высокомолекулярных многофункциональных соединений, в частности, полиразветвленных полиолов. Такое изменение свойств наступает тогда, когда ван-дер-ваальсово взаимодействие между углеводородными цепочками начинает конкурировать с водородными связями между полярными группами. Указанное взаимодействие не разрушает водородных связей и ассоциации между полярными группами, но, вероятно, затрагивает их внешнюю (сольватную) оболочку, что характерно для рассматриваемых полиолов, где ассоциация обусловлена только одноименными функциональными (гидроксильными) группами.

На сегодняшний день литературных данных, посвященных получению устойчивых наночастиц из полиэфирполиола *Boltorn H40*, не обнаружено. Во всех опубликованных работах полиэфиры типа *Boltorn* предварительно карбоксилируют, модифицируют полиэтиленоксидом (ПЭГируют), либо используют в качестве макроинициаторов полимеризации лактонов с последующей гидрофилизацией, и лишь после всех вышеперечисленных процедур получают наночастицы различными стандартными методами [5–9].

Экспериментальная часть

В работе использован полиэфирполиол марки *Boltorn H40* (Perstorp Group). Исследование водных суспензий наночастиц проводили на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS (рабочий диапазон детектируемых размеров частиц от 4 нм до 6 мкм). Критическую концентрацию агрегации (ассоциации, ККА) определяли методом флуоресцентной спектроскопии на приборе

Cary Eclipse (оптический диапазон 200–900 нм). Исследование межфазного натяжения на границе раздела фаз раствор ПАВ – вода проводили методом дю Нуи (отрыва кольца) на цифровом тензиометре K9 (Германия, KRÜSS). Межфазное натяжение при каждой концентрации измеряли не менее 3 раз. Снимки ACM получали на установке Veeco Multimode V SPM (Veeco, США) в полуконтактном режиме.

Результаты и их обсуждение

Методом диализа (постепенной замены неселективного растворителя на селективный) раствора полиэфирполиола *Boltorn H40* в ацетоне против воды были

получены устойчивые дисперсии, которые исследовали методом динамического светорассеяния. Установлено, что коммерческий полиэфир *Boltorn H40* способен к агрегации в наночастицы с диаметрами в интервале от 68 до 255 нм (рис. 2), со средним распределением по диаметрам 127 нм, ζ -потенциал при этом имеет значение около -20 мВ.

Метод флуоресцентной спектроскопии с использованием пирена в качестве флуоресцентного зонда является детально разработанным и широко применяемым способом определения критической концентрации ассоциации (ККА) амфифильных полимеров в водных средах [10–12]. Значение ККА полиэфира *Boltorn H40* составило 1.3×10^{-5} М (рис. 3).

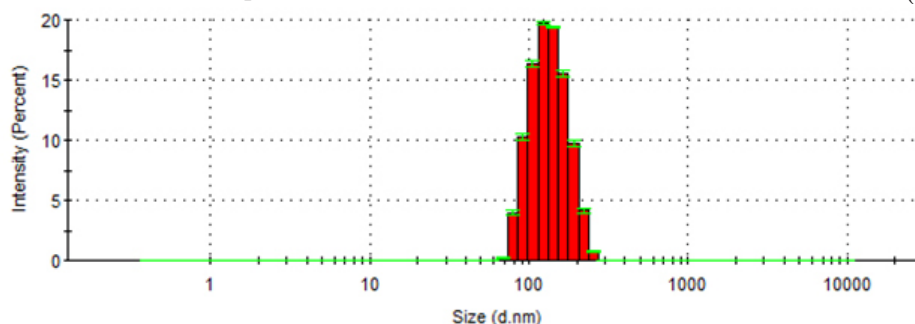


Рис. 2. Интенсивность распределения наночастиц на основе агрегатов полиэфира *Boltorn* по диаметрам.

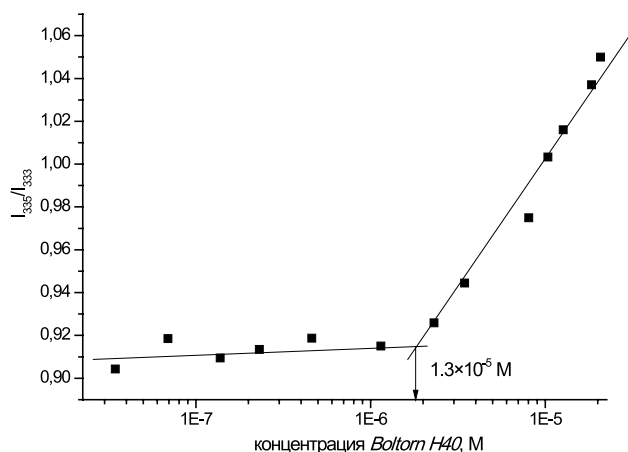


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей флуоресценции пирена от концентрации *Boltorn H40*.
ККА = 1.3×10^{-5} М.

Более того, впервые проведенное исследование методом атомно-силовой микроскопии наночастиц на основе полиэфира *Boltorn H40*, после высушивания на слюдяной подложке, показало, что в системе имеются упорядоченные структуры, близкие к фрактальным (рис. 4).

Таким образом, можно ожидать, что, несмотря на выраженную способность к самоагрегации, исследуемый полиэфирполиол все же должен обладать поверхностно-активными свойствами. Поскольку в литературе отсутствуют подобные сведения, в первую очередь представлялось интересным изучить его коллоидно-химические свойства и способность

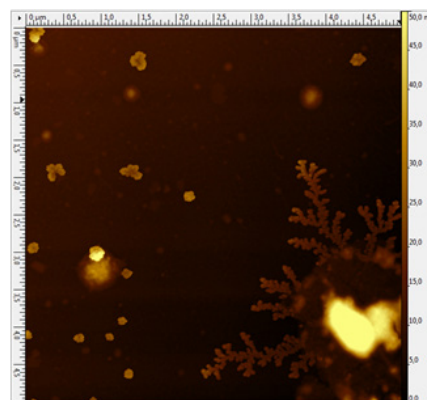


Рис. 4. АСМ-изображения наноструктур, образуемых полиэфиром *Boltorn H40*.

образовывать устойчивые (исходные) водные эмульсии виниловых мономеров с его участием. С этой целью проведено исследование межфазного натяжения систем раствор *Boltorn H40* в углеводороде/вода.

На рис. 5 приведена изотерма межфазного натяжения на границе раствор *Boltorn H40* в хлороформе/вода и, для сравнения, изотерма межфазного натя-

жения на границе раствор ПАВ в стироле/вода для ди-*n*-толил-*o*-карбалкоксифенилкарбинола (ДТК), также нерастворимого в воде ПАВ. Из представленных данных видно, что и ДТК, и *Boltorn H40* снижают межфазное натяжение до ~18 мДж/м², однако *Boltorn H40* проявляет на границе углеводород–вода более высокую поверхностную активность (таблица).

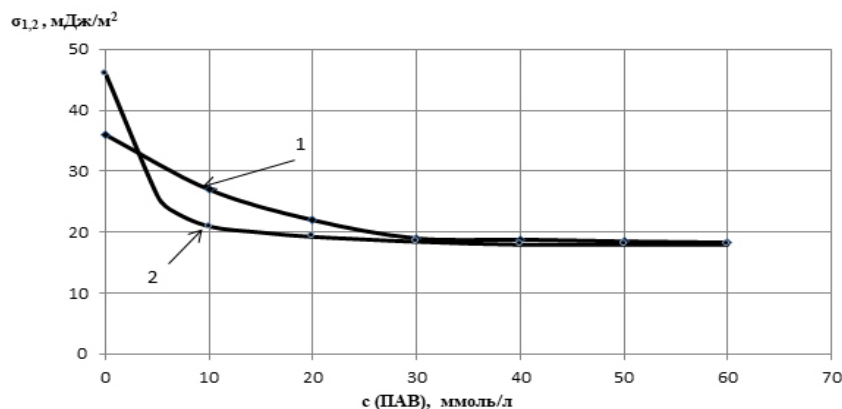


Рис. 5. Изотермы межфазного натяжения на границе: раствор в стироле ДТК/вода (1) и раствор в хлороформе *Boltorn H40*/вода (2). Температура 25 °С.

Коллоидно-химические свойства полиэфирполиола *Boltorn H40* и ДТК

ПАВ	$\sigma_{1,2 \min}$, мДж/м ²	ККА, моль/дм ³	Поверхностная активность G, мДж×м/моль	$\Gamma_{\max} \times 10^6$, моль/м ²	Площадь, занимаемая молекулой, $S_0 \times 10^{20}$, м ²
<i>Boltorn H40</i>	18.0	1.3×10^{-5}	4.0	10.0	17.0
ДТК	18.0	1.6×10^{-4}	1.0	5.6	30.0

Выводы

Таким образом, в соответствии с полученными данными, можно утверждать, что, несмотря на низкую водорастворимость, полиэфирполиол марки *Boltorn H40* представляет собой достаточно активное, ранее не изученное ПАВ, особенностью которого является биоразлагаемость, что создает явные экологические преимущества при его использовании в качестве стабилизатора при эмульсионной полимеризации различных мономеров винильного типа.

Список литературы:

1. Žagar E., Žigon M. Aliphatic hyperbranched polyesters based on 2,2-bis(methylol)propionic acid – Determination of structure, solution and bulk properties // *Prog. Polym. Sci.* 2011. V. 36. P. 53–88.
2. Žagar E., Huskić M., Žigon M. Structure-to-properties relationship of aliphatic hyperbranched polyesters // *Macromol. Chem. Phys.* 2007. V. 208. P. 1379–1387.
3. Gao C., Yan D. Hyperbranched polymers: From synthesis to applications // *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 183–275.
4. Gillies E.R., Fréchet J.M.J. Dendrimers and dendritic polymers in drug delivery // *Drug Discov.*

Определенные преимущества открываются и в других областях, в которых используются ПАВ, в частности, в медицине, для получения биоразлагаемых наноконтейнеров, содержащих лекарственные средства. Биоразлагаемость таких контейнеров открывает широкие возможности регулирования выдачи лекарственного содержимого в живом организме.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-33-00899).

References:

1. Žagar E., Žigon M. Aliphatic hyperbranched polyesters based on 2,2-bis(methylol)propionic acid – Determination of structure, solution and bulk properties. *Prog. Polym. Sci.* 2011; 36: 53-88.
2. Žagar E., Huskić M., Žigon M. Structure-to-properties relationship of aliphatic hyperbranched polyesters. *Macromol. Chem. Phys.* 2007; 208: 1379-1387.
3. Gao C., Yan D. Hyperbranched polymers: From synthesis to applications. *Prog. Polym. Sci.* 2004; 29: 183-275.
4. Gillies E.R., Fréchet J.M.J. Dendrimers and dendritic polymers in drug delivery. *Drug Discov. Today.*

Today. 2005. V. 10 (1). P. 35–43.

5. Chen S., Zhang X.Z., Cheng S.X., Zhuo R.X., Gu Z.W. Functionalized amphiphilic hyperbranched polymers for targeted drug delivery // *Biomacromolecules*. 2008. V. 9. P. 2578–2585.

6. Žagar E., Žigon M. Characterization of a commercial hyperbranched aliphatic polyester based on 2,2-bis(methylol)propionic acid // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 9913–9925.

7. Claesson H., Malmström E., Johansson M., Hult A. Synthesis and characterization of star branched polyesters with dendritic cores and the effect of structural variations on zero shear rate viscosity // *Polymer*. 2002. V. 43 (12). P. 3511–3518.

8. Liu J.Y., Huang W., Pang Y., Zhu X.Y., Zhou Y.F., Yan D.Y. Self-assembled micelles from an amphiphilic hyperbranched copolymer with polyphosphate arms for drug delivery // *Langmuir*. 2010. V. 26 (13). P. 10585–10592.

9. Wurm F., Frey H. Linear-dendritic block copolymers: The state of the art and exciting perspectives // *Prog. Polym. Sci.* 2011. V. 36. P. 1–52.

10. Astafieva I., Zhong X.F., Eisenberg A. Critical micellization phenomena in block polyelectrolyte solutions // *Macromolecules*. 1993. V. 26 (26). P. 7339–7352.

11. Istratov V.V., Krupina T.V., Vasnev V.A., Gomzyak V.I. Development and characterization of bioresorbable polyglycerol esters and drug-loaded microparticles // *High Perform. Polym.* 2017. V. 29 (6). P. 708–715.

12. Истратов В.В., Гомзяк В.И., Крупина Т.В., Васнев В.А., Чвалун С.Н. Амфифильные линейно-разветвленные сополилактиды и дисперсные системы на их основе // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2017. Т. 59. № 6. С. 474–480.

2005; 10(1): 35–43.

5. Chen S., Zhang X.Z., Cheng S.X., Zhuo R.X., Gu Z.W. Functionalized amphiphilic hyperbranched polymers for targeted drug delivery. *Biomacromolecules*. 2008; 9: 2578–2585.

6. Žagar E., Žigon M. Characterization of a commercial hyperbranched aliphatic polyester based on 2,2-bis(methylol)propionic acid. *Macromolecules*. 2002; 35: 9913–9925.

7. Claesson H., Malmström E., Johansson M., Hult A. Synthesis and characterization of star branched polyesters with dendritic cores and the effect of structural variations on zero shear rate viscosity. *Polymer*. 2002; 43(12): 3511–3518.

8. Liu J.Y., Huang W., Pang Y., Zhu X.Y., Zhou Y.F., Yan D.Y. Self-assembled micelles from an amphiphilic hyperbranched copolymer with polyphosphate arms for drug delivery. *Langmuir*. 2010; 26(13): 10585–10592.

9. Wurm F., Frey H. Linear-dendritic block copolymers: The state of the art and exciting perspectives. *Prog. Polym. Sci.* 2011; 36: 1–52.

10. Astafieva I., Zhong X.F., Eisenberg A. Critical micellization phenomena in block polyelectrolyte solutions. *Macromolecules*. 1993; 26(26): 7339–7352.

11. Istratov V.V., Krupina T.V., Vasnev V.A., Gomzyak V.I. Development and characterization of bioresorbable polyglycerol esters and drug-loaded microparticles. *High Perform. Polym.* 2017; 29(6): 708–715.

12. Istratov V.V., Gomzyak V.I., Krupina T.V., Vasnev V.A., Chvalun S.N. Amphiphilic linear-branched copolylactides and dispersed systems on their basis. *Polym. Sci. Ser. B*. 2017; 59: 730–736.

Об авторах:

Гомзяк Виталий Иванович, кандидат химических наук, ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); инженер-исследователь лаборатории полимерных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1). Researcher ID E-4518-2017.

Пучков Александр Анатольевич, студент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); лаборант-исследователь лаборатории полимерных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1). Researcher ID F-4455-2018.

Артамонова Нина Евгеньевна, студент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). Researcher ID F-2672-2018.

Поляков Дмитрий Константинович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1). Researcher ID H-7361- 2017.

Симакова Галина Александровна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры коллоидной химии им. С.С. Воюцкого Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Грицкова Инесса Александровна, доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ, Почетный работник высшего профессионального образования РФ, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Чвалун Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); заместитель руководителя Курчатовского комплекса НБИКС-технологий по научной работе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1). Researcher ID E-3924-2014

About the authors:

Vitaliy I. Gomzyak, Ph.D. (Chem.), Assistant of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia); Engineer-Researcher of the Laboratory of Polymeric Materials, National Research Centre “Kurchatov Institute” (1, Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russia). Researcher ID E-4518-2017.

Alexander A. Puchkov, Student, Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia); Laboratory Assistant Researcher of the Laboratory of Polymeric Materials, National Research Centre “Kurchatov Institute” (1, Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russia). Researcher ID F-4455-2018.

Nina E. Artamonova, Student, Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia). Researcher ID F-2672-2018.

Dmitry K. Polyakov, Ph.D. (Chem.), Leading Researcher of the Laboratory of Polymeric Materials, National Research Centre “Kurchatov Institute” (1, Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russia). Researcher ID H-7361-2017.

Galina A. Simakova, D.Sc. (Chem.), Professor of the Voyutskiy Chair of Colloid Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Inessa A. Gritskova, Professor, D.Sc. (Chem.), Honored Worker of Science of the Russian Federation, Honorary Worker of Higher Professional Education of the Russian Federation, Professor of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Sergey N. Chvalun, Professor, D.Sc. (Chem.), Head of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia); Deputy Director of Kurchatov Complex of NBICS-technologies of the National Research Centre “Kurchatov Institute” (1, Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russia). Researcher ID E-3924-2014.

Для цитирования: Гомзяк В.И., Пучков А.А., Артамонова Н.Е., Поляков Д.К., Симакова Г.А., Грицкова И.А., Чвалун С.Н. Физико-химические свойства биоразлагаемого сверхразветвленного полиэфирполиола на основе 2,2-бис(метил)пропионовой кислоты // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 4. С. 67–73.

For citation: Gomzyak V.I., Puchkov A.A., Artamonova N.E., Polyakov D.K., Simakova G.A., Gritskova I.A., Chvalun S.N. Physico-chemical properties of biodegradable hyperbranched polyester polyol based on 2,2-bis(methyl)propionic acid. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(4): 67-73. (in Russ.)

ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА ТИПОВОЙ ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ РАДИАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ

К.Ю. Колыбанов^{1,@}, Р.Е. Кузин², С.С. Писаненко², Т.Н. Таиров³

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

²АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», предприятие Госкорпорации «Росатом», Москва 115409, Россия

³Санкт-Петербургский филиал АНО ДПО «Техническая академия Росатома», Санкт-Петербург 197348, Россия

@ Автор для переписки, e-mail: cyrk@mail.ru

Информационно-аналитическая система радиационного контроля разработана на основе существующих методик и аппаратно-программных средств измерений с целью систематизации, хранения и обработки результатов анализа проб образцов исследуемых сред, разнообразных по составу и происхождению. При исследовании большого потока проб экологического мониторинга различных территорий и технологических проб производственных и научных подразделений, наиболее сложной остается задача обеспечения требуемой точности расчета активностей и погрешностей в минимально детектируемой области.

Аппаратное обеспечение информационной системы включает совокупность приборов, предназначенных для измерения активности образцов, и локальную вычислительную сеть. Серверная часть программного комплекса включает клиент-серверную систему управления базами данных и веб-приложение по администрированию базы данных. Клиентская часть программного комплекса, помимо стандартных программ, входящих в комплект поставки радиометрического оборудования, включает программу «ОДРА» (Обработка Данных Радиационного Анализа), разработанную на объектно-ориентированном языке С# в среде разработки Microsoft Visual Studio. В программу «ОДРА» включены модули для расчета удельной (объемной) активностей радионуклидов в материалах и объектах окружающей среды для низкоактивных образцов, а также для расчета относительной и абсолютной погрешности определения активности. Программа обладает удобным графическим интерфейсом для работы с базой данных.

Информационная система испытательной лаборатории радиационного контроля предприятия, проводящего работы с радиоактивными материалами, прошла четырехлетнюю апробацию в режиме опытно-промышленной эксплуатации в АО «ВНИИХТ» в 2014–2017 гг. и позволяет значительно сократить время обработки результатов определения радиоактивности технологических и экологических проб и снизить фактор ошибки оператора.

Ключевые слова: контроль радионуклидного состава, информационная система, информационная безопасность, локальная вычислительная сеть.

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-4-74-80

INFORMATION SYSTEM OF TESTING LABORATORY FOR RADIATION CONTROL

K.Yu. Kolybanov^{1,@}, R.E. Kuzin², S.S. Pisanenko², T.N. Tairov³

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²JSC “All-Russian Research Institute of Chemical Technology”, Enterprise of State Corporation “Rosatom”, Moscow 115409, Russia

³St. Petersburg branch of ANO AVE “Technical Academy of Rosatom”, St. Petersburg 197348, Russia

@ Corresponding author e-mail: cyrk@mail.ru

Development of information-analytical system of radiation control is based on existing methods and hardware-software measuring instruments for the purpose of systematizing, storing and processing the results of analysis of samples of various composition and origin. Studying a large flow of environmental and technological samples includes the most difficult task to ensure the required accuracy of calculation of activities and errors, especially at low activities levels at the threshold of detectable area.

The information system hardware includes a set of devices designed to measure the activity of the samples, and a local computer network. The server part of the software package includes a client-server database management system and a web application for database administration. In addition to the standard programs included in the delivery of radiometric equipment the client part of the software package includes the program "ODRA", developed using object-oriented language C# in Microsoft Visual Studio. The program "ODRA" includes modules for calculating the specific (volumetric) activity of radionuclides in low-active samples of materials and environmental objects, as well as for calculating the relative and absolute error of activity determination. The program has a convenient graphical user interface for database communication.

The information system of the radiation testing laboratory of the enterprise that conducts work with radioactive materials has undergone a four-year approbation in the experimental production mode at VNIИХТ in 2014–2017 and can significantly reduce the processing time of the results of determining the radioactivity of technological and environmental samples and reduce the operator error factor.

Keywords: control of radionuclide composition, information system, information security, local area network.

Введение

Во исполнение законов РФ «Об охране окружающей среды» и «Об атомной энергии» исследованием радионуклидного состава разнообразных проб¹ в нашей стране и за рубежом занимаются испытательные лаборатории радиационного контроля (ИЛРК), аккредитованные на компетентность и независимость государственными органами. ИЛРК стали типовыми подразделениями на многих научно-исследовательских и производственных предприятиях атомной, металлургической, газовой, химической, нефтехимической, судостроительной и других отраслей промышленности [1]. Основные научно-технические решения по созданию информационной системы для типовой ИЛРК рассмотрены на примере Ведущего научно-исследовательского института химической технологии Госкорпорации «Росатом» (далее ИЛРК ВНИИХТ). ИЛРК ВНИИХТ имеет такую аккредитацию с 2001 года. Область аккредитации ИЛРК ВНИИХТ – определение радиоактивности элементов атмосферы, гидросферы, литосферы, сточных вод, строительных материалов, минерального сырья, твердых и жидких технологических материалов, отходов производства.

В связи с выполнением крупномасштабных исследований, связанных с большим потоком проб образцов исследуемых сред, разнообразных по составу

и происхождению [2], с целью хранения, систематизации, обработки данных исследований сотрудниками ИЛРК ВНИИХТ была разработана информационно-аналитическая система радиационного контроля (ИАС) на основе существующих методик и аппаратно-программных средств измерений [3]. При исследовании большого потока проб экологического мониторинга различных территорий [4, 5] и технологических проб производственных и научных подразделений наиболее сложной остается задача обеспечения требуемой точности расчета активностей и погрешностей в минимально детектируемой области.

Методы определения активностей радионуклидов

Характерными методами инструментального анализа в сфере радиационных измерений, реализуемых типовой ИЛРК, являются:

- гамма-спектрометрический;
- альфа-спектрометрический и (или) радиометрический методы с предварительной радиохимической пробоподготовкой [6].

Гамма-спектрометрический метод определяет активность всех гамма-излучающих радионуклидов в измеряемом образце [7]. При использовании радиохимического метода проводится химическое выделение определенного радионуклида по утвержденным методикам, позволяющее отделить его от других радионуклидов и примесей, которые могут исказить

¹Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523-09. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.

результаты расчетов. Измерение радиоактивности с предварительной радиохимической подготовкой превосходят по чувствительности все другие методы, и поэтому его использование при анализе проб экологического мониторинга наиболее эффективно [8].

Информационно-аналитическая система радиационного контроля

Аппаратурный комплекс ИАС включает в себя совокупность приборов, предназначенных для измерений образцов – это альфа- и гамма-спектрометры, счетное радиометрическое оборудование, а также электронно-вычислительное оборудование, объединенное в локальную вычислительную сеть [9].

Лаборатория имеет ряд аттестованных методик выполнения измерений активности различных радионуклидов как радиохимическими методами (U-234, U-235, U-238, Th-230, Pu-238, Pu-239, Pu-240, Sr-90, Po-210, Pb-210), так и неразрушающим гамма-спектрометрическим методом (Am-241, Cs-134, Cs-137, Co-60, Np-237, Pb-210, Ra-228, Ra-226, Th-228, Th-234, Ac-228, Ac-227, K-40). Методики определяют условия выполнения измерений, метод и алгоритм измерения радионуклидов, а также диапазоны измерений и погрешности.

Программный комплекс ИАС можно подразделить на серверную и клиентскую часть.

Серверная часть включает в себя клиент-серверную систему управления базами данных (СУБД) – MySQL [10] и веб-приложение по администрированию базы данных phpMyAdmin. В базе данных хранится информация о заказчиках, поступающих пробах, результатах измерений, приборах, компетенциях сотрудников лаборатории.

Клиентская часть состоит из комплекса программ для α -, β - и γ -измерений (Spectraline GP, Spectraline ADA, UMS) [11, 12] и программы «ОДРА» (Обработка Данных Радиационного Анализа), разработанной на объектно-ориентированном языке C# в среде разработки Microsoft Visual Studio 2010 [13]. В программу «ОДРА» включены модули для расчетов активностей в образцах и погрешностей. Она обладает удобным графическим интерфейсом для работы с базой данных.

Некоторые алгоритмы и данные, используемые в методиках определения активностей в образцах, реализует программное обеспечение по обработке спектров. Однако в измерениях низкоактивных проб с предварительной радиохимической подготовкой программы не в состоянии описать пики поглощения определяемых радионуклидов и корректно рассчитать активности с погрешностями по встроенному алгоритму обработки спектров (см. рис. 1). В связи с этим был написан модуль расчета для низкоактивных проб с графической оболочкой и встроен в программу «ОДРА» (см. рис. 2).

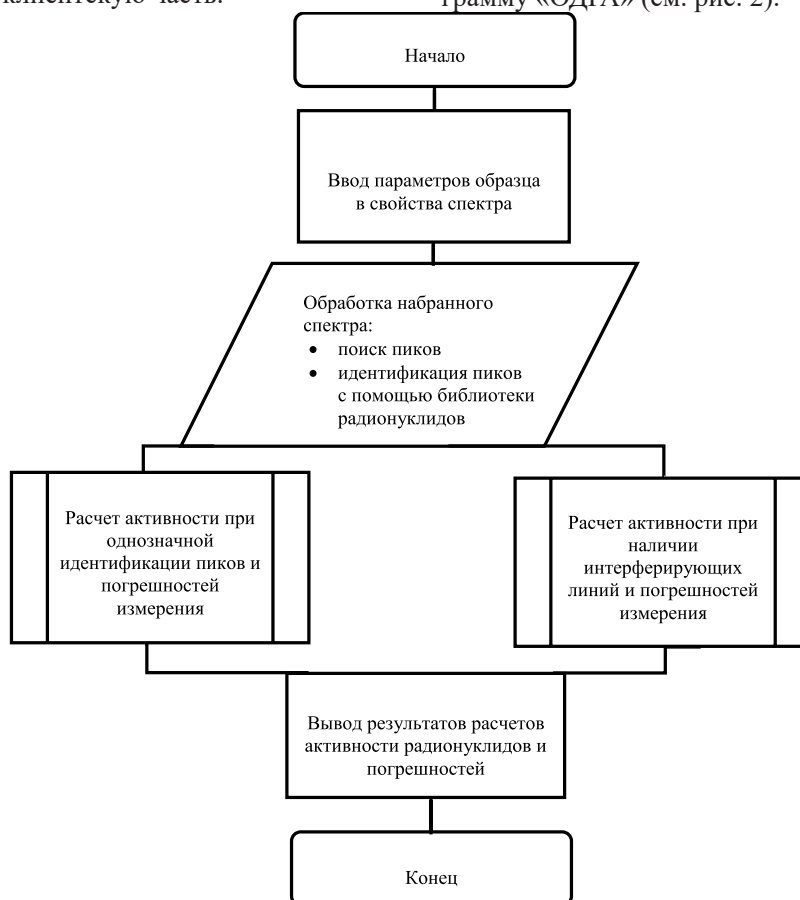


Рис. 1. Блок-схема алгоритма обработки спектров в программах для α - и γ -измерений.

Рис. 2. Экранная форма расчетного программного модуля активностей радионуклидов и погрешностей в пробах α-спектрометрии и β-радиометрии.

Расчет активности и погрешностей измерений для низкоактивных образцов

Внедренный в ИАС новый вычислительный программный модуль осуществляет расчет удельной (объемной) активности радионуклидов в материалах и объектах окружающей среды для низкоактивных образцов.

Рассмотрим вычисление удельной (объемной) активности и погрешностей измерений:

Активность (A_x , Бк) определяемого радионуклида в навеске вычисляют по формуле:

$$A_x = A_m \frac{n_x - n_{fx} - n_{prx}}{n_m - n_{fm}}$$

где A_m – активность нуклида метки, внесенная в пробу, Бк (из протокола изготовления счетного образца);

n_x – суммарная скорость счета от образца в пике определяемого нуклида, c^{-1} ;

n_{fx} – скорость счета собственного фона спектрометра в пике определяемого нуклида, c^{-1} ;

n_{prx} – скорость счета, в пике определяемого нуклида, обусловленная примесью определяемого нуклида в метке, c^{-1} ;

n_m – суммарная скорость счета от образца в пике основного нуклида метки, c^{-1} ;

n_{fm} – скорость счета собственного фона спектрометра в пике метки, c^{-1} .

Значения величин n_{fx} и n_{fm} , а также эффективности приборов определяют периодически в соответствии с инструкцией по эксплуатации альфа-спектрометра, используя фоновые спектры. Программа позволяет редактировать и хранить фоновые значения и эффективности приборов (см. рис. 3). Данные сохраняются в отдельных файлах с расширением .conf при нажатии на кнопку «Сохранить изменения», тем самым упрощая хранение и редактирование этих значений.

Рис. 3. Экранная форма настройки спектрометров в расчетнике активностей и погрешностей радионуклидов для α-спектрометрии и β-радиометрии.

Скорость счета, обусловленная примесью определяемого нуклида урана в метке, вычисляется по формуле:

$$n_{\text{пр}} = (n_{\text{м}} - n_{\text{фм}}) \Pi_x,$$

где Π_x – доля активности определяемого нуклида от активности основного нуклида метки (из свидетельства).

Относительную случайную погрешность определения активности нуклидов урана в навеске или аликвоте S_{Ax} вычисляют по формуле:

$$S_{Ax} = \sqrt{S_{Nm}^2 + S_{Nx}^2},$$

где S_{Nm} – погрешность измерения числа импульсов в пике основного нуклида метки;

S_{Nx} – погрешность измерения числа импульсов в пике определяемого нуклида.

Относительные погрешности измерения числа импульсов в пиках нуклидов урана вычисляют по формулам:

$$S_{Nm} = t^{-1/2} \frac{\sqrt{n_{\text{м}} + n_{\text{фм}}}}{(n_{\text{м}} - n_{\text{фм}})}$$

$$S_{Nx} = t^{-1/2} \frac{\sqrt{(n_{\text{м}} + n_{\text{фм}} + n_{\text{пр}})}}{(n_{\text{м}} - n_{\text{фм}} - n_{\text{пр}})},$$

где t – время набора спектра, с.

Относительную случайную погрешность определения активности нуклидов урана в пробе при $P = 0.95$ и двух измерениях вычисляют по формуле:

$$\varepsilon_x = 1.96 \frac{S_{Ax}}{\sqrt{2}}$$

Относительную суммарную неисключаемую систематическую погрешность вычисляют по формуле:

$$\theta = 1.1 \sqrt{\theta_{\text{м}}^2 + \theta_{\text{в}}^2 + \theta_{\text{р}}^2},$$

где $\theta_{\text{м}}$ – погрешность активности радионуклида метки (из свидетельства), отн. ед.;

$\theta_{\text{в}}$ – погрешность измерения объема внесенного образцового радиоактивного раствора (ОРР);

$\theta_{\text{р}}$ – погрешность разбавления ОРР.

Погрешности $\theta_{\text{в}}$ и $\theta_{\text{р}}$ вычисляются по формулам:

$$\theta_{\text{в}} = \Delta_{V_{\Pi}} / V_{\Pi} \text{ и } \theta_{\text{р}} = \Delta_{V_K} / V_K,$$

где $\Delta_{V_{\Pi}}$ – погрешность измерения объема аликвоты, для пипеток второго класса точности в соответствии с ГОСТ 29227-91, см³;

V_{Π} – объем аликвоты, отобранной пипеткой, см³;

Δ_{V_K} – погрешность измерения объема рабочего раствора, приготовленного из ОРР, для мерных колб второго класса точности в соответствии с ГОСТ 1770-74, см³;

V_K – объем рабочего раствора в мерной колбе.

Далее вычисляются **значения доверительных границ относительной погрешности результата измерений активности при $P = 0.95$:**

$$\delta_x = \sqrt{\varepsilon_x^2 + \theta^2}$$

Удельную активность нуклидов урана в твердых пробах A_{xm} (Бк/г) вычисляют по формуле:

$$A_{xm} = A_x / m,$$

где m – масса навески, г.

Объемную активность нуклидов урана в жидких пробах A_{xv} (Бк/л) вычисляют по формуле:

$$A_{xv} = A_x / V,$$

где V – объем аликвоты, взятой на анализ, л (если проводилась операция выпаривания, то V – объем пробы перед выпариванием).

Относительная суммарная погрешность определения удельной или объемной активности нуклидов урана $\delta_{\Sigma m}$ и $\delta_{\Sigma v}$ рассчитывается как:

$$\delta_{\Sigma m} = \sqrt{\delta_x^2 + \theta_m^2} \text{ и } \delta_{\Sigma v} = \sqrt{\delta_x^2 + \theta_v^2},$$

где δ_x – относительная погрешность измерения активности нуклидов урана в пробе;

θ_m, θ_v – относительные неисключаемые систематические погрешности определения массы и объема пробы, соответственно.

Абсолютную доверительную погрешность результата измерения удельной или объемной активности рассчитывают по формулам:

$$\Delta_{\Sigma m} = \delta_{\Sigma m} A_m \text{ или } \Delta_{\Sigma v} = \delta_{\Sigma v} A_v$$

Заключение

С целью существенного повышения эффективности ИЛРК была разработана информационно-аналитическая система радиационного контроля (ИАС) на основе существующих методик и аппаратурно-программных средств измерений. В информационно-аналитической системе реализована обработка несколькими математическими методами получаемых в измерительном оборудовании спектров.

На основе информационных технологий проведено объединение всех технических, методических и программных средств лаборатории радиационного контроля в единую информационно-аналитическую систему, что обеспечивает существенное по-

вышение конкурентоспособности, метрологических показателей и производительности.

ИАС прошла четырехлетнюю апробацию в режиме опытно-промышленной эксплуатации в АО «ВНИИХТ» в 2014–2017 годах.

Список литературы:

References:

1. Соболев А.И., Лузин А.И. Единая информационно-аналитическая система радиационной экологической безопасности // Безопасность окружающей среды. 2010. № 1. С. 56–60.
2. Коренков И.П., Шандала Н.К., Лашченкова Т.Н., Соболев А.И. Защита окружающей среды при эксплуатации и выводе из эксплуатации радиационно-опасных объектов. М.: БИНОМ, 2014. 440 с.
3. Колыбанов К.Ю. Основы построения корпоративных информационных систем экологического мониторинга предприятий химического профиля // Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 9. С. 103–105.
4. Панарин В.М., Горюнкova А.А., Телегина Н.А., Белоусов А.А. Математическое описание информационной системы мониторинга загрязнения атмосферы // Вестник компьютерных и информационных технологий. 2013. № 3 (105). С. 25–28.
5. Сапожников Ю.А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радиоактивность окружающей среды. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 286 с.
6. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 243 с.
7. Бушуев А.В., Петрова Е.В., Кожин А.Ф. Практическая гамма-спектрометрия: Учебное пособие. М.: МИФИ, 2006. 124 с.
8. Кожин О.В., Кузин Р.Е., Могирев А.М., Прокочик В.И. Автоматизированная информационно-аналитическая система радиационного контроля для решения задач реабилитации территорий, загрязненных радионуклидами / ВНИИХТ – 60 лет: Юбилейный сборник трудов. М.: ООО «Леонардо-дизайн», 2011. С. 421–425.
9. Олифер В.Г., Олифер Н.А. Компьютерные сети. М.: МГТУ, 2003. 200 с.
10. Колыбанов К.Ю., Корнюшко В.Ф. Системный подход к разработке хранилища данных химико-технологических характеристик процессов переработки и кондиционирования радиоактивных отходов // Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 7. С. 217–220.
11. Даниленко В.Н., Ковальский Е.А. ЛРСМ – Алгоритмические основы. ООО «ЛРСМ», 2007. С. 6–8.
12. Даниленко В.Н., Скубо Ю.В. Пакет программного обеспечения «Контейнер». Расчет коэффициентов ослабления. Руководство пользователя. ООО «ЛРСМ», 2007. С. 4–6.

1. Luzin V.I., Sobolev A.I. Joint information-analytical system of radio ecological safety. Bezopasnost' okruzhayushchej sredy (Environmental Safety). 2010; (1): 56-60. (in Russ.)
2. Korenkov I.P., Shandala N.K., Lashchenova T.N., Sobolev A.I. Environment protection during operation and decommissioning of radiation-hazardous facilities. Moscow, BINOM Publ., 2014. 440 p. (in Russ.)
3. Kolybanov K.Yu. Fundamentals of development of corporate information systems for environmental monitoring of chemical enterprises. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya (Chemistry and Chemical Technology). 2008; 51(9): 103-105. (in Russ.)
4. Panarin V.M., Goryunkova V.A., Telegina N.A., Belousov A.A., Panarin V.M. Mathematical definition of information system for atmosphere pollution monitoring. Vestnik kompyuternykh i informatsionnykh tekhnologij (Bulletin of Computer and Information Technologies). 2013; № 3(105): 25-28. (in Russ.)
5. Sapozhnikov Yu.A., Aliev R.A., Kalmykov S.N. Environmental radioactivity. Moscow: BINOM Publ., 2006. 286 p. (in Russ.)
6. Karpov Yu.A., Savostin A.P. Sampling and sampling preparation methods. Moscow: BINOM Publ., 2003. 243 p. (in Russ.)
7. Bushuev A.V., Petrova E.V., Kozhin A.F. Practical gamma-ray spectrometry. Moscow: MIFI Publ., 2006. 124 p. (in Russ.)
8. Kozhin O.V., Kuzin R.E., Mogirev A.M., Prokopchik V.I. Automated information and analytical system of radiation monitoring for solving problems of rehabilitation of territories contaminated with radionuclides. ARRICT – 60 years: Jubilee collection of works. Moscow: Leonardo-design Publ., 2011. P. 421-425. (in Russ.)
9. Olifer V.G., Olifer N.A. Computer networks. Moscow: MGGU Publ., 2003. 200 p. (in Russ.)
10. Kolybanov K.Yu., Kornushko V.F., Kuzin R.E. Systematic approach to the development of a data warehouse for chemical and technological characteristics of radioactive waste processing and conditioning. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya (Chemistry and Chemical Technology). 2008; 51(7): 217-220. (in Russ.)
11. Danilenko V.N., Kovalsky E.A. LRSM – Algorithmic bases. LLC "LRSM" Publ., 2007. P. 6-8. (in Russ.)
12. Danilenko V.N., Skubo V.V. Software Package "Container". Calculation of attenuation coefficients.

13. Прайс Д., Гандэрлой М. Visual C#. Полное руководство. СПб.: КОРОНА принт, 2004. 960 с.

User guide. LLC "LRSM" Publ., 2007. P. 4-6. (in Russ.)

13. Price D., Ganderloy M. Visual C#. Complete guide. St. Petersburg: KORONA print Publ., 2004. 960 p. (in Russ.)

Об авторах:

Колыбанов Кирилл Юрьевич, заведующий кафедрой информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, д. 86).

Кузин Рудольф Евгеньевич, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», предприятие Госкорпорации «Росатом» (115409, Россия, Москва, Каширское шоссе, д. 33).

Писаненко Сергей Сергеевич, кандидат технических наук, научный сотрудник АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», предприятие Госкорпорации «Росатом» (115409, Россия, Москва, Каширское шоссе, д. 33).

Таиров Таир Надырович, кандидат технических наук, проректор-директор Санкт-Петербургского филиала АНО ДПО «Техническая академия Росатома» (197348, Россия, Санкт-Петербург, ул. Аэродромная, 4, литер А).

About the authors:

Kirill Yu. h Kolybanov, Head of the Chair of Information Systems in Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Rudolf E. Kuzin, D.Sc. (Eng.), Professor, Head Researcher of JSC “All-Russian Research Institute of Chemical Technology”, Enterprise of State Corporation “Rosatom” (33, Kashirskoe shosse, Moscow 115409, Russia).

Sergey S. Pisanenko, Ph.D. (Eng.), Researcher of Testing Laboratory for Radiation Control, JSC “All-Russian Research Institute of Chemical Technology”, Enterprise of State Corporation “Rosatom” (33, Kashirskoe shosse, Moscow 115409, Russia).

Tair N. Tairov, Ph.D. (Eng.), Vice-rector-Director of the St. Petersburg branch of ANO AVE “Technical Academy of Rosatom” (4, Aerodromnaya st., St. Petersburg 197348, Russia).

Для цитирования: Колыбанов К.Ю., Кузин Р.Е., Писаненко С.С., Таиров Т.Н. Информационная система типовой испытательной лаборатории радиационного контроля // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 4. С. 74–80.

For citation: Kolybanov K. Yu., Kuzin R. E., Pisanenko S. S., Tairov T. N. Information system of testing laboratory for radiation control. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(4): 74-80. (in Russ.)

СЕРАФИМОВ ЛЕОНИД АНТОНОВИЧ
29.09.1929 – 16.07.2018

Ушел из жизни крупный российский ученый, чьи труды в области теоретических основ химической технологии и термодинамики гетерогенных систем признаны во всем мире. **СЕРАФИМОВ ЛЕОНИД АНТОНОВИЧ** – доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, Почетный работник высшего профессионального образования РФ, кавалер ордена Почета, Изобретатель СССР, Ветеран труда, Почетный доктор Ассоциации «Основные процессы и техника промышленных технологий», Почетный профессор МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Леонид Антонович Серафимов родился в г. Балаклава Крымской области. Образование, которое сформировало дело всей его жизни, он получил в МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Здесь Л.А. Серафимов прошел путь от студента до профессора, заведующего кафедрой, ответственного работника Минвуза РСФСР.

Серафимов Л.А. создал научную школу «Теоретические основы и технологические принципы массообменных и совмещенных процессов органического синтеза», которая закрепила приоритет российских ученых в этой области и продолжает успешно развиваться в МИТХТ им. М.В. Ломоносова. На основе фундаментальных закономерностей гетерогенных равновесий и математических методов созданы термодинамико-топологический анализ фазовых диаграмм, теория тангенциальной азеотропии, теория совмещенных реакционно-ректификационных процессов; разработан общий подход к синтезу схем разделения жидких смесей любой компонентности, содержащих любое число азеотропов.

В последнее время Серафимов Л.А. работал над проблемами топологических инвариантов и их роли в химической технологии, исчисления степеней свободы химико-технологических систем, структурной оптимизации схем, специальных режимов ректификации как виртуальных, так и реальных моделей и многим другим. Истинные его научные интересы были многогранны и неисчерпаемы.

Научные разработки Серафимова Л.А. используются в создании оригинальных учебных курсов подготовки магистров, специалистов, аспирантов. Им опубликовано около 40 статей по вопросам модернизации высшего образования в стране. Многие годы он возглавлял лабораторию проблем высшей школы в МИТХТ.

Л.А. Серафимов – автор около 800 научных работ. Среди них 6 научных монографий, 33 авторских свидетельства и 10 зарубежных патентов, 580 научных статей, опубликованных в ведущих журналах России и за рубежом. Он – лауреат премии Международной академической издательской компании «Наука».

В разные годы исследования научной школы Л.А. Серафимова поддерживались Грантом Президента РФ, проектами Федеральных целевых программ, грантами РФФИ, РНФ, хозяйственными договорами. Научно-педагогический коллектив, который он возглавлял, обеспечивает устойчивый приоритет и научное лидерство России в области создания теоретических основ и технологических принципов массообменных процессов.

Серафимовым Л.А. подготовлено 75 кандидатов и 14 докторов наук, более 30 магистров.

Серафимов Л.А. был прекрасным лектором, блестящим оратором. Его неоднократно приглашали для чтения лекций в зарубежные университеты и фирмы (Ростокский и Дортмундский университеты, Германия; Университет г. Ренн, Франция; «Университет проф. Асена Златарова», Болгария; Фирма BASF, Штутгарт), он проводил мастер-классы для студентов, аспирантов и коллег из разных вузов.

Серафимов Л.А. являлся членом Европейской инженерно-химической рабочей группы по дистилляции, абсорбции и экстракции, экспертного совета ВАК, трех диссертационных советов, заместителем председателя диссертационного совета МИТХТ, экспертом РФФИ, членом совета РАН по научным основам химической технологии, членом оргкомитетов международных конференций «Химическая термодинамика в России», «Наукоемкие химические технологии», членом редколлегии журналов «Теоретические основы химической технологии» и «Тонкие химические технологии».

Леонид Антонович Серафимов – неординарный ученый, учитель и гражданин.

Коллеги, друзья и ученики Леонида Антоновича навсегда сохранят светлую память об этом уникальном человеке!



Свидетельство о регистрации СМИ *ПИ № ФС77-64884* от 10 февраля 2016 г.

Подписано в печать *30 августа 2018 г.*
Уч.-изд. листов 10,25

Формат 60×90/8
Тираж 100 экз.

Печать цифровая
Заказ № 803

МИРЭА - Российский технологический университет
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 998.90 руб.