

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

5

2018

**ТОМ
XIII**

finechemtech.mirea.ru

Главный редактор:

Проф. А.К. Фролкива

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. Frolova

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

CONTENTS

Теоретические основы химической технологии

Яхьяев М.А., Гутенков В.С., Писаренко Ю.А.
Разработка реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила.
I. Моделирование кинетики и фазовых равновесий в реакционной системе

5

Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений

*Проخورов И.А., Мелкумова А.А.,
Абдельбаки А.С.М., Есипова О.В., Кириллова Ю.Г.*
Выбор защитных групп при оптимизации синтеза мономеров γ -ПНК на основе L-глутаминовой кислоты

14

Химия и технология неорганических материалов

Galantsev A.V., Haukka M., Drobot D.V.
Complexes of silver, lead, calcium with bisphosphonic ligands

23

Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В.
Диоксиды циркония и гафния, стабилизированные оксидами редкоземельных элементов (Y, Sc, Er): новые методы синтеза и свойства

30

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

*Гордеева И.В., Наумова Ю.А., Дударева Т.В.,
Красоткина И.А., Никольский В.Г.*
Композиционный модификатор асфальтобетонов, получаемый методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения шинной резины и СБС-термоэластопласта

38

Theoretical Bases of Chemical Technology

Yakhyaev M.A., Gutenkov V.S., Pisarenko Yu.A.
Development of reaction-rectification process for obtaining mesityl oxide. I. Simulation of kinetics and phase equilibrium in the reaction system

Chemistry and Technology of Medicinal Compounds and Biologically Active Substances

*Prokhorov I.A., Melkumova A.A., Abdelbaky A.S.M.,
Esipova O.V., Kirillova Yu.G.*
Selection of protective groups upon optimizing the synthesis of γ -PNA based on L-Glu

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

Galantsev A.V., Haukka M., Drobot D.V.
Complexes of silver, lead, calcium with bisphosphonic ligands

Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V.
Zirconium and hafnium dioxides doped by oxides of yttrium, scandium and erbium: New methods of synthesis and properties

Synthesis and Processing of Polymers and Polymeric Composites

*Gordeeva I.V., Naumova Yu.A., Dudareva T.V.,
Krasotkina I.A., Nikol'skiy V.G.*
Composite modifier of asphalt-concrete obtained by the method of high-temperature shear-induced grinding of crumb rubber and SBS thermoelastic elastomer

*Дворикова Р.А., Васнёв В.А., Корлюков А.А.,
Бужин М.И.*

Магнитные и термические свойства
наноматериалов на основе высоковетвленных
ферроценсодержащих полимеров

*Евдокимов А.О., Буканов А.М., Люсова Л.Р.,
Петроградский А.В.*

Влияние остаточных количеств эмульгатора
в бутадиен-нитрильных каучуках на свойства
эластомерных материалов

Тарасенко А.Д., Дулина О.А., Буканов А.М.

Влияние неполимерных компонентов резиновой
смеси на поверхностные свойства эластомерных
композиций

Математические методы и информационные системы в химической технологии

*Корнюшко В.Ф., Богунова И.В., Флид А.А.,
Николаева О.М., Гребенчиков А.А.*

Информационно-алгоритмическая поддержка
разработки твердых лекарственных форм

100 лет Второму МГУ

*Dvorikova R.A., Vasnev V.A., Korlyukov A.A.,
Buzin M.I.*

49 Magnetic and thermal properties of nanomaterials
based on highly branched ferrocene-containing
polymers

*Evdokimov A.O., Bukanov A.M., Lyusova L.R.,
Petrogradsky A.V.*

58 The influence of residue emulsifier amounts
on the properties of nitrile rubbers and elastomeric
materials based on them

Tarassenko A.D., Dulina O.A., Bukanov A.M.

67 The effect of non-polymeric components of a rubber
mixture on the surface properties of elastomeric
compositions

Mathematics Methods and Information Systems in Chemical Technology

*Kornushko V.F., Bogunova I.V., Flid A.A.,
Nikolaeva O.M., Grebenshchikov A.A.*

73 Information-algorithmic support for development
of solid pharmaceutical forms

82 **Centenary of the Second Moscow State
University**

**РАЗРАБОТКА РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОГО ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСИ МЕЗИТИЛА.**

**I. МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ**

М.А. Яхьяев[@], В.С. Гутенков, Ю.А. Писаренко

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

[@]Автор для переписки, e-mail: yakhyaev2008@mail.ru

Окись мезитила является важным продуктом органического синтеза, который находит применение в производстве фармацевтических препаратов и в качестве растворителя. Спрос на окись мезитила растет, что определяет необходимость дальнейшего совершенствования ее производства. Недостатком традиционных способов получения окиси мезитила являются низкие значения конверсии реагентов и селективности. Для их устранения предложено получать окись мезитила в совмещенном реакционно-ректификационном процессе. Объединение в одном аппарате химического превращения и разделения образовавшейся реакционной смеси посредством ректификации позволяет осуществлять непрерывный отвод образовавшихся продуктов из зоны реакции, что увеличивает скорость целевой реакции, конверсию и селективность. В соответствии с современной стратегией разработки химико-технологических процессов выполнен сбор и обработка физико-химической информации о свойствах компонентов и смесей, содержащихся в реакционной системе. На основе экспериментальных данных определены параметры модели фазового равновесия и оценена ее адекватность. Модель фазового равновесия использована для построения диаграммы дистилляции, проверки ее непротиворечивости и проведения расчетных исследований реакционно-ректификационного процесса. Выполнен расчет термодинамических параметров целевых реакций, определены константы равновесия, установлена их температурная зависимость. На основе анализа литературных данных предложена кинетическая модель процесса и с помощью нее определены условия, благоприятные для протекания целевого химического превращения. Полученные данные необходимы для проведения анализа статики, построения принципиальной технологической схемы и расчета ее статических параметров.

Ключевые слова: *реакционно-ректификационные процессы, окись мезитила, модель фазового равновесия, кинетическая модель, анализ статики, принципиальная технологическая схема.*

**DEVELOPMENT OF REACTION-RECTIFICATION PROCESS
OF OBTAINING MESITYL OXIDE.**

I. SIMULATION OF KINETICS AND PHASE EQUILIBRIUM IN THE REACTION SYSTEM

M.A. Yakhyaev[@], V.S. Gutenkov, Yu.A. Pisarenko

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

[@]Corresponding author e-mail: yakhyaev2008@mail.ru

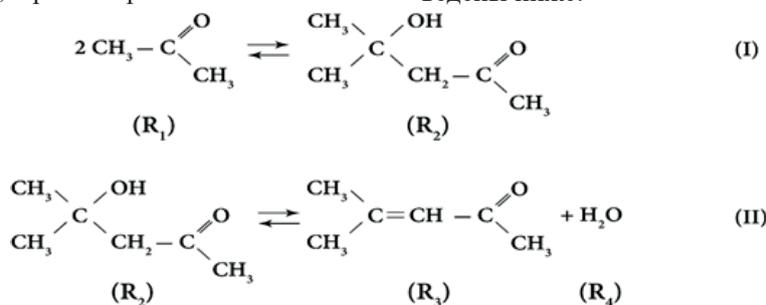
Mesityl oxide is an important product of organic synthesis, which is used in the manufacture of pharmaceuticals and as a solvent. The demand for mesityl oxide is growing, which determines the need for further improvement of its production. The disadvantages of the traditional methods of obtaining mesityl oxide are low values of reagent conversion and selectivity. To eliminate them, it is proposed to obtain mesityl oxide in a combined reaction-rectification process. The combination of chemical transformation and separation of the resulting reaction mixture by means of rectification in one apparatus allows for a continuous withdrawal of the formed products from the reaction zone, which increases the rate of the target reaction, conversion and selectivity. In accordance with the modern strategy for the development of chemical-technological processes, the collection and processing of physical and chemical information on the properties of the components and mixtures contained in the reaction system was performed. Based on the experimental data, the parameters of the phase equilibrium model are determined, and its adequacy is estimated. The phase equilibrium model was used to construct a distillation diagram, to verify its consistency, and to conduct computational studies of the reaction-rectification process. The thermochemical parameters of the target reactions are calculated, the equilibrium constants are determined, and their temperature dependence is established. On the basis of the analysis of the literature data, a kinetic model of the process is proposed, and the conditions favorable for the course of the desired chemical transformation are determined with the use of this model. The obtained data are necessary for carrying out the analysis of the statics, constructing the basic technological scheme and calculating its static parameters.

Keywords: reaction-rectification processes, mesityl oxide, phase equilibrium model, kinetic model, statics analysis, principle technological scheme.

Введение

Окись мезитила (ОМ) находит применение в производстве фармацевтических препаратов и в качестве растворителя. Также окись мезитила используют как реагент при производстве метилизобутилкетона [1-3]. Известен способ получения окиси мезитила конденсацией ацетона, при котором помимо окиси

мезитила образуются диацетоновый спирт (ДАС) и изофорон с общей селективностью 96.3% [4]. Наиболее распространен способ получения окиси мезитила из ацетона через промежуточную стадию образования диацетонового спирта (ДАС) с последующей его дегидратацией, осуществляемый в жидкой фазе [5]. Протекающие при этом основные реакции приведены ниже:



Известен также способ совместного получения окиси мезитила и ацетона путем дегидратации диацетонового спирта, где в качестве катализаторов используются полиаминдисульфиды. Согласно литературным данным [6], для разных катализаторов конверсия диацетонового спирта составляла 72–95%, а селективность 98–99%. Ранее был предложен совмещенный процесс получения окиси мезитила из ацетона [7]. В качестве катализатора использован катионит КУ-2 ФПП, который размещали в верхней части колонны. Конверсия ацетона составляла 99.5%, а селективность по окиси мезитила – 85%. Известен способ получения диацетонового спирта и окиси мезитила на ионообменных смолах в различных условиях [8]. В опытах использовали катиониты КУ-1, КУ-2, СБС, сульфоголь и аниониты АВ-17 и амберлайт IRA-400, при этом конверсия ацетона в окись мезитила для разных катализаторов не превышала 16.6%.

Сопоставляя приведенные выше способы получения окиси мезитила, следует отметить, что развитие современной химической промышленности направлено на создание экологически чистых процессов. Реализация традиционного подхода к разработке технологий приводит к схемам с возрастающими капитальными и энергетическими затратами, которые связаны с увеличением количества блоков и рециклов [9]. В реакционно-ректификационных процессах данные проблемы зачастую удается эффективно решить. Связано это с тем, что в совмещенных процессах блок химического превращения и блок разделения объединены в одном аппарате. Размещение реакционной зоны в колонне разделения способствует созданию условий для протекания целевой химической реакции и подавления побочных реакций за счет непрерывного удаления целево-

го продукта из зоны протекания реакции. Благодаря этому увеличивается селективность и конверсия, значения которых практически достигают 100% [10]. Существуют два типа статических ограничений на процессы с химическим превращением. Первый тип ограничений связан с предельным значением выхода целевого продукта, определяемым термодинамическими областями достижимости [11]. Преодолеть данное ограничение можно с помощью непрерывного отвода целевого продукта из реакционной зоны в реакционно-ректификационном процессе или с применением традиционной схемы с внешней рециркуляцией выделяемых из реакционной смеси реагентов. Второй тип ограничений определен стехиометрией химических реакций. Связаны они с тем, что состав исходного и продуктового потоков расположены на одном многообразии химического взаимодействия. Преодолеть данное ограничение возможно изменением состава исходного потока либо увеличением количества реакций [12].

На данный момент получение окиси мезитила с использованием ионообменных смол в реакционно-ректификационной колонне является оптимальным решением. Связано это с тем, что быстрый вывод целевого продукта из реакционной зоны, осуществляемый в этом случае, значительно сокращает количество побочных продуктов. Кроме того, применение ионообменных смол упрощает эксплуатацию установки, так как гетерогенный катализатор в отличие

от гомогенных кислот и оснований легко отделяется от реакционной смеси и может быть расположен в произвольном месте внутри колонны и, благодаря размещению кислотных групп на полимерной матрице, снижает коррозию оборудования. Недостатком катионообменных катализаторов является их термолабильность. В то же время марки катионитов, доступных в настоящее время, позволяют эксплуатировать их в довольно широком диапазоне температур [13].

Для разработки реакционно-ректификационного процесса необходимо выполнить ряд предварительных действий, включающих: сбор экспериментальных данных о физико-химических свойствах реакционной смеси, в частности, сведений о фазовых равновесиях; выбор метода описания фазового равновесия; оценку параметров выбранной модели и проверку ее адекватности; анализ структуры диаграммы фазового равновесия; подбор кинетической модели; выбор условий совмещения; проведение анализа статики и построение принципиальной технологической схемы процесса. Далее, используя методы численного моделирования, определяют рабочие параметры технологической системы, проводят анализ ее чувствительности, исследуют динамические режимы и, на основе этого, разрабатывают систему управления ею. На рис. 1 показана блок-схема исследования и разработки совмещенного реакционно-ректификационного процесса [14].

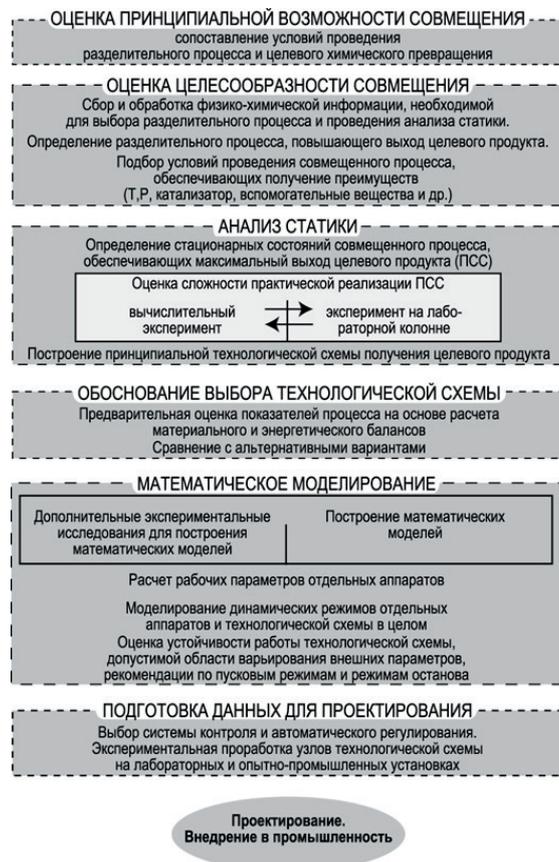


Рис. 1. Блок-схема исследования и разработки непрерывного совмещенного процесса (ПСС – предельные стационарные состояния).

Стратегия, представленная на рис. 1, использована нами для разработки реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила.

Анализ реакционной составляющей процесса

Реакции получения окиси мезитила из ацетона приведены выше. Первая из них – реакция альдольной конденсации ацетона в диацетоновый спирт, вторая – реакция дегидратации диацетонового спирта в окись мезитила. Наряду с основными реакциями также протекают побочные реакции с образованием высококипящих продуктов таких, как изофорон [4]. Для первой реакции в качестве катализаторов используют растворы щелочей (гидроксиды натрия и калия), сульфиды, аниониты и катиониты [8]; для второй – растворы минеральных кислот (серная и фосфорная), а также катионообменные смолы [8].

Отметим, что в реакционно-ректификационном процессе за счет того, что концентрирование ацетона и окиси мезитила происходит в разных сечениях колонны, вероятность протекания побочных реакций существенно уменьшается, и в дальнейшем их наличие мы не учитываем.

Расчет термодинамических характеристик реакций (табл. 1) показал, что обе реакции являются экзотермическими, следовательно, повышение температуры приводит к снижению констант равновесия. Так, при изменении температуры в интервале 25–50 °С константа равновесия реакции конденсации снижается от 0.17 до 0.1, а реакции дегидратации – от 8138 до 6011. В этом случае первая реакция является двухсторонней, а именно: заметным образом протекает в двух противоположных направлениях, а вторая практически полностью смещена в сторону образования окиси мезитила и воды, то есть является односторонней.

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций при стандартных условиях

Реакция	$\Delta H_{298.15}^{\text{реак.}}$, кДж/моль	$\Delta S_{298.15}^{\text{реак.}}$, Дж/моль·К	$K_{298.15}^{\text{р}}$
I	-19.91	-81.36	0.17
II	-10.35	40.14	8138

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что для реакции дегидратации диацетонового спирта, ввиду большого значения константы равновесия, область ее протекания в прямом направлении занимает практически весь концентрационный симплекс (тетраэдр), соответствующий реакционной смеси. В то время как область протекания данной реакции в обратном направлении примыкает вплотную к грани тетраэдра ацетон–вода–окись мезитила. В случае конденсации ацетона с образованием окиси мезитила область протекания реакции в прямом направлении расположена в концентрационном симплексе в окрестности вершины ацетона. Отмеченные обстоятельства позволяют при оценке условий реализации стационарных состояний, прогнозируемых анализом

статистики, принимать в расчет только одну из целевых реакций, а именно: реакцию конденсации ацетона.

Моделирование фазового равновесия

Следующим этапом разработки любой химической технологии является сбор и обработка физико-химической информации. Для случая реакционно-ректификационного процесса данная информация включает в себя свойства чистых веществ, образующих реакционную смесь, а также свойства самой реакционной смеси, позволяющие описать фазовое, химическое равновесие и кинетику химического взаимодействия.

В табл. 2 приведены свойства чистых компонентов, входящих в состав реакционной смеси¹.

Таблица 2. Физико-химические свойства чистых компонентов

Физико-химические свойства	Ацетон	ДАС	ОМ	Вода
Химическая формула	C_3H_6O	$C_5H_{12}O_2$	$C_5H_{10}O$	H_2O
Фазовое состояние (при н. у.)	жидкость	жидкость	жидкость	жидкость
Молекулярная масса, г/моль	58.08	116.16	98.15	18.02
$T_{\text{кип}}$, °С, при 1 бар	56.3	167.9	129.8	100
Плотность, кг/м ³	784	940	855	1000
Показатель преломления [15]	1.359	1.424	1.444	1.334
Мольная теплота испарения, кДж/моль	29.619	44.578	36.130	40.694

Самую низкую температуру кипения имеет ацетон. В связи с этим наиболее эффективным вариантом организации реакционно-ректификационного

процесса будет, по-видимому, размещение реакционной зоны в верхней части колонны, где концентрация ацетона максимальна.

¹База данных программного комплекса Aspen Plus (Database software Aspen Plus).

Информация о фазовом равновесии жидкость–пар позволяет воспроизвести структуру диаграммы дистилляции реакционной смеси, выявить термодинамические ограничения на процесс ректификации и предложить принципиальную технологическую схему ее разделения. Помимо этого, математическая модель, адекватно отображающая фазовое равновесие, необходима для расчета реакционно-ректификационного процесса и процесса выделения целевого продукта. Из литературных источников [16, см. также сноску 1] известно, что рассматриваемая смесь

характеризуется наличием азеотропии (табл. 3), а также ограниченной растворимостью входящих в ее состав веществ, то есть существенным отклонением от идеального поведения. Учитывая это обстоятельство, для описания ее свойств мы выбрали уравнение NRTL. Параметры уравнения Антуана и уравнения NRTL взяты из базы данных Aspen Plus. Для смеси ОМ–Вода использованы два набора параметров уравнения NRTL, один из которых соответствует фазовому равновесию жидкость–пар, а другой – равновесию жидкость–жидкость.

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные характеристики азеотропов

Смесь	Вид азеотропа	Состав по 1-му компоненту	$T_{Az}^{кнп}$, °С
Давление 1 бар			
Вода–ОМ	Гетерогенный	0.6995 (0.710)*	91.67 (91.3)*
Вода–ДАС	Гомогенный	0.9756 (0.9719)*	99.92 (99.6)*
Давление 6 бар			
Ацетон–Вода	Гомогенный	0.8648	124.28
Вода–ОМ	Гетерогенный	0.7714	154.44
Вода–ДАС	Гомогенный	0.9335	163.06

* Экспериментальные данные по азеотропам приведены в скобках [16].

Из табл. 3 следует, что при повышении давления в системе возникает новый азеотроп Ацетон–Вода. Данный азеотроп появляется при давлении 3.04 бар. Температура кипения азеотропа 95.8 °С, состав по ацетону 0.965 мольных долей [16]. Присутствие воды в реакционной зоне уменьшает конверсию ацетона.

Азеотропия в бинарных подсистемах четырехкомпонентной реакционной смеси Ацетон–Вода–

Оксид мезитила–Диациетоновый спирт воспроизведена удовлетворительно.

Результаты проверки точности описания экспериментальных данных по фазовому равновесию жидкость–пар для систем Ацетон–Вода, Ацетон–ДАС и жидкость–жидкость для системы Вода–ОМ параметрами уравнения NRTL приведены в табл. 4.

Таблица 4. Погрешности описания температуры и состава паровой фазы в бинарных составляющих реакционной смеси

Компонент i	Ацетон	Ацетон	Вода
Компонент j	Вода	ДАС	ОМ
Отклонения по температуре			
Максимальное отклонение, °С	2.31	3.92	0
Средняя квадратичная ошибка, %	1.94	1.15	0
Средняя абсолютная ошибка, °С	1.03	1.06	0
Отклонения по составу паровой фазы			
Максимальное отклонение, мол. д.	0.03	0.01	$<10^{-3}$
Средняя квадратичная ошибка, %	2.48	0.59	$<10^{-3}$
Средняя абсолютная ошибка, мол. д.	0.013	0.003	$<10^{-3}$

Экспериментальные данные по фазовым равновесиям для бинарных смесей Ацетон–ОМ, Вода–ДАС и ОМ–ДАС в литературных источниках отсутствуют. Для смеси Вода–ОМ имеются два набора данных [15]. Оба набора данных являются неполными. В первом из них, изобарическом наборе данных, отсутствует состав паровой фазы, во втором – приведена растворимость компонентов при фиксированной температуре. В этом случае для проверки адекватности модели фазового равновесия использовали данные о взаимной растворимости.

Информация, представленная в табл. 4, свидетельствует о том, что модель фазового равновесия для бинарных смесей Ацетон–Вода, Ацетон–ДАС и Вода–ОМ является адекватной, поскольку позволяет воспроизвести экспериментальные данные со средней квадратичной ошибкой по составу паровой фазы и по температуре, не превышающей 2.5%. В дальнейшем она использована для расчета технологической системы получения окиси мезитила.

На рис. 2 показаны фазовые диаграммы четырехкомпонентной системы Ацетон–Вода–ОМ–ДАС при давлении 1 бар (а) и 6 бар (б).

На диаграммах четырехкомпонентной системы при разных давлениях присутствуют две об-

ласти дистилляции, а также область двухфазного расслаивания. Выполнение правила азеотропии в форме Жарова В.Т. [17] для диаграмм (табл. 5) указывает на их термодинамическую непротиворечивость.

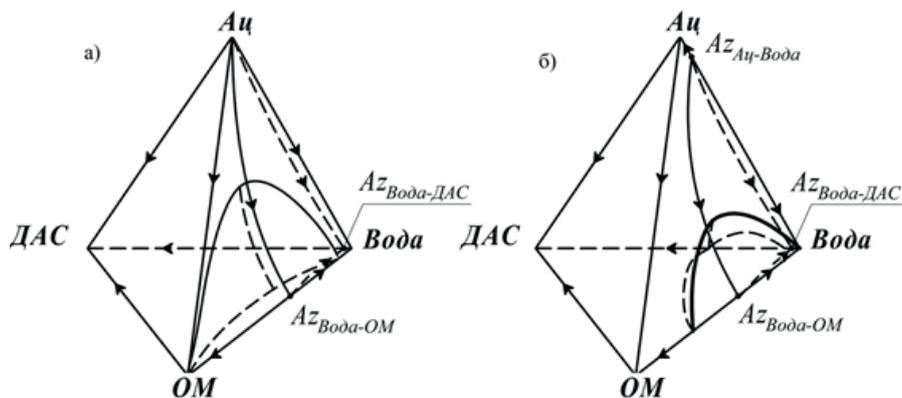


Рис. 2. Фазовые диаграммы системы Ацетон–Вода–ОМ–ДАС при давлении: 1 бар (а) и 6 бар (б).

Таблица 5. Характеристики особых точек фазовой диаграммы при давлении 1 и 6 бар

Давление	1 бар		Давление	6 бар	
Особая точка	Тип	Индекс	Особая точка	Тип	Индекс
Ацетон	N_1^-	-1	Ацетон	C_1^+	1
Вода	N_1^+	1	Вода	N_1^+	1
ОМ	C_1^-	-1	ОМ	C_1^-	-1
ДАС	N_1^+	1	ДАС	N_1^+	1
$Az_{\text{Вода-ОМ}}$	C_2^+	1	$Az_{\text{Вода-ОМ}}$	C_2^+	1
$Az_{\text{Вода-ДАС}}$	C_2^-	-1	$Az_{\text{Вода-ДАС}}$	C_2^-	-1
			$Az_{\text{Ац-Вода}}$	N_2^-	-1

Диаграмма фазового равновесия использована нами на следующем этапе разработки реакционно-ректификационного процесса – при проведении анализа статики.

Подбор и преобразование кинетической модели

При выборе условий проведения химического превращения необходимо принять во внимание, что использование сильных кислот и оснований в качестве катализаторов ставит проблему их отделения от реакционной смеси и последующей регенерации, что значительно усложняет процесс. При высокой концентрации кислот и оснований протекают побочные реакции поликонденсации и полимеризации ацетона с образованием изофорона и триметилбензола [18]. Помимо этого, в случае применения гомогенных катализаторов не всегда удастся расположить реакционную зону в тех сечениях аппарата, где концентрация реагентов наиболее высока. И, наконец, наличие кислот и оснований в составе реакционной смеси вызывает сильную коррозию оборудования. Учитывая вышесказанное, наиболее технологичным

при организации реакционно-ректификационного процесса следует признать применение катионитов, в частности, Amberlyst 15 [4, 5], который обеспечивает протекание обеих реакций. В табл. 6 приведены основные свойства катализатора Amberlyst 15.

Таблица 6. Свойства катализатора Amberlyst 15 [18]

Свойства	Единица измерения	Значение
Минимальная обменная емкость	мг-экв H^+ /г	4.7
Внутренняя площадь поверхности	m^2/g	50
Размер частицы	мм	0.5 ($\geq 90\%$)
Плотность	г/л	780
Форма	–	Шарик
Максимальная рабочая температура	$^{\circ}C$	120

Уравнения для расчета скорости химических реакций могут быть представлены в различном виде, в частности, моделями Ленгмюра-Хиншельвуда,

Элей-Ридла, а также псевдогомогенной моделью. В связи с тем, что при моделировании совмещенных процессов в программном пакете Aspen Plus нет возможности использовать модель Ленгмюра-Хиншельвуда непосредственно, далее применена псевдогомогенная модель, которая по точности воспроизведения экспериментальных результатов сопоставима с моделью Ленгмюра-Хиншельвуда [18]. Данная модель представлена уравнениями

$$r_{\text{ДАС}} = \frac{dn_{\text{ДАС}}}{dt} = M_{\text{кат}} (k_f a_{\text{Ац}}^2 - k_b a_{\text{ДАС}}) - r_{\text{ОМ}}, \quad (1)$$

$$r_{\text{ОМ}} = \frac{dn_{\text{ОМ}}}{dt} = \frac{M_{\text{кат}} k_{\text{ОМ}} a_{\text{ДАС}}}{(1 + K_{\text{В}} a_{\text{В}})^2}. \quad (2)$$

где $M_{\text{кат}}$ – вес катализатора (кг); $K_{\text{В}}$ – константа адсорбции для воды; r – скорость реакции; n – число молей; t – время (ч); k_f – константа скорости прямой реакции образования ДАС (моль/кг·ч); k_b – константа скорости обратной реакции образования ДАС (моль/кг·ч); $k_{\text{ОМ}}$ – константа скорости дегидратации ДАС (моль/кг·ч); a – коэффициент активности компонента.

Каталитические центры обладают наибольшей адсорбционной активностью по отношению к воде, как наиболее полярному компоненту смеси. Поэтому предполагается, что константа адсорбции ацетона, окиси мезитила и диацетонового спирта пренебрежимо мала по сравнению с константой адсорбции

воды ($K_{\text{В}}$). Из уравнений видно, что возрастание количества воды в реакционной системе уменьшает скорость реакции образования окиси мезитила [18].

Для расчета скорости реакции образования окиси мезитила в Aspen Plus необходимо преобразовать уравнение (2). Для этого был проведен предварительный расчет реакционно-ректификационного процесса с целью определения состава в зоне протекания химической реакции и по результатам этого расчета установлено среднее значение активности воды в этой зоне, оно составило $a_{\text{В}} = 0.507$. Данное значение уточнено посредством итераций с учетом реального состава и температуры в реакционной зоне. После этого величину $k' = \frac{M_{\text{кат}}}{(1 + K_{\text{В}} a_{\text{В}})^2}$ принимали постоянной, что дало возможность преобразовать кинетическую модель к виду, представленному ниже:

$$r_{\text{ДАС}} = \frac{dn_{\text{ДАС}}}{dt} = M_{\text{кат}} (k_f a_{\text{Ац}}^2 - k_b a_{\text{ДАС}}) - r_{\text{ОМ}}, \quad (3)$$

$$r_{\text{ОМ}} = \frac{dn_{\text{ОМ}}}{dt} = k' k_{\text{ОМ}} a_{\text{ДАС}}, \quad (4)$$

где $k_i = k_{i0} e^{\frac{-E_i}{RT}}$, R – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль·К)), T – температура (К), i – идентификатор реакции, и применить ее в программном пакете Aspen Plus при расчете реакционно-ректификационного процесса.

Значения параметров для псевдогомогенной модели представлены в табл. 7 [18].

Таблица 7. Значения параметров для псевдогомогенной модели

Параметры	Единица измерения	Значения
E_f	Дж/моль	71056.8
E_b	Дж/моль	97539.5
$E_{\text{ОМ}}$	Дж/моль	61296
k_{f0}	моль/(кг·ч)	1.26×10^{12}
k_{b0}	моль/(кг·ч)	3.04×10^{18}
$k_{\text{ОМ}0}$	моль/(кг·ч)	1.07×10^{13}
$K_{\text{В}}$		2.90
Средняя квадратичная ошибка		4.19×10^{-7}

Заключение

Для описания фазового равновесия в четырехкомпонентной системе Ацетон–Вода–Окись мезитила–Диацетоновый спирт предложено использовать уравнение NRTL. Показано, что данное уравнение хорошо воспроизводит равновесие жидкость–пар и жидкость–жидкость в бинарных составляющих системы, поскольку средняя квадратичная ошибка по температуре не превышает 2%, а по составу паровой фазы – 2.5%. Установлена структура диаграммы дистилляции, соответствующая реакционной смеси, и

исследована ее эволюция при изменении давления. Выбрана кинетическая модель для представления скорости химических реакций, протекающих в условиях реакционно-ректификационного процесса. Указанная модель преобразована к виду, позволяющему использовать ее для моделирования реакционно-ректификационного процесса в программном пакете Aspen Plus. Полученные модели фазового равновесия и кинетики могут быть использованы для расчета реакционно-ректификационного процесса.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 16-19-10632.

Список литературы:

1. Saayman N., Lund G.J., Kindermans S. Process for production of MIBK using CD technology: pat. US 6,762,328 B2 USA. № 10/289,693; filed 07.11.2002; publ. 03.04.2003.
2. O'Keefe W.K., Jiang M., Ng F.T.T., Rempel G.L. Liquid phase kinetics for the selective hydrogenation of mesityl oxide to methyl isobutyl ketone in acetone over a Pd/Al₂O₃ catalyst // *Chem. Eng. Sci.* 2005. V. 60. № 15. P. 4131–4140.
3. Christopher R.H., Zheng S., Shylesh S., Bell A.T. The mechanism and kinetics of methyl isobutyl ketone synthesis from acetone over ion-exchanged hydroxyapatite // *J. Catal.* 2018. V. 365. P. 174–183.
4. Xu L., Wang F., Huang J., Yang Ch., Yu L., Fan Y. L-Proline and thiourea co-catalyzed condensation of acetone // *Tetrahedron.* 2016. V. 72. № 27–28. P. 4076–4080.
5. Яхьяев М.А., Писаренко Ю.А., Серна-Лоаиза С., Кардона К.А. Анализ стехиометрических закономерностей, ограничивающих стационарные состояния реакционно-ректификационных процессов // *Тонкие химические технологии.* 2018. Т. 8. № 1. С. 66–74.
6. Лосев Ю.П., Лосева Л.П., Паушкин Я.М., Исакович В.Н. Способ совместного получения окиси мезитила и ацетона: а. с. 734183 СССР. № 2563375/23-04; заявл. 30.12.77; опублик. 15.05.80. Бюл. № 18.
7. Черных С.П., Тимофеев В.С., Григорьев А.А., Гусева С.И., Чеботаев В.Ф., Долгий И.Е., Пинхасик Э.В., Заверотов В.И., Зиль Т.И., Кацман Е.А., Асилова Н.Ю. Способ получения окиси мезитила: а. с. SU 1555322 A1 СССР. № 4275658/23-04; заявл. 01.07.87; опублик. 07.04.90. Бюл. № 13.
8. Верховская З.Н., Клименко М.Я., Залеская Е.М., Бычкова И.Н. Синтез диацетонного спирта и окиси мезитила на ионообменных смолах // *Хим. пром.* 1967. № 7. С. 20–23.
9. Keil F.J. Modeling of Process Intensification. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 422 p.
10. Harmsen J. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation // *Chem. Eng. & Proc.* 2007. V. 7. № 46. P. 774–780.
11. Gorban A.N., Yablonskii G.S., Bykov V.I. The path to equilibrium // *Int. Chem. Eng.* 1982. V. 22. № 2. P. 368–375.
12. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. К статике систем с химическими превращениями // *Теор. основы хим. технологии.* 1991. Т. 25. № 5. 627–637.
13. Rameshwar H.S., Nitin V.B., Yogesh M.S., Sanjay M.M. Industrial applications of reactive distillation: Recent trends // *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 2004. V. 52. № 2. P. 1–52.

References:

1. Saayman N., Lund G.J., Kindermans S. Process for production of MIBK using CD technology: pat. US 6,762,328 B2 USA. No. 10/289,693; filed 11/07/2002; publ. 04/03/2003.
2. O'Keefe W.K., Jiang M., Ng F.T.T., Rempel G.L. Liquid phase kinetics for the selective hydrogenation of mesityl oxide to methyl isobutyl ketone in acetone over a Pd/Al₂O₃ catalyst. *Chem. Eng. Sci.* 2005; 60(15): 4131-4140.
3. Christopher R.H., Zheng S., Shylesh S., Bell A.T. The mechanism and kinetics of methyl isobutyl ketone synthesis from acetone over ion-exchanged hydroxyapatite. *J. Catal.* 2018; 365: 174-183.
4. Xu L., Wang F., Huang J., Yang Ch., Yu L., Fan Y. L-Proline and thiourea co-catalyzed condensation of acetone. *Tetrahedron.* 2016; 72(27-28): 4076-4080.
5. Yakhyayev M.A., Pisarenko Yu.A., Serna-Loaiza S., Kardona K.A. Analysis of stoichiometric patterns that limit the stationary state of the reaction-distillation processes. *Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies)*. 2018; 8(1): 66-74. (in Russ.)
6. Losev Yu.P., Loseva L.P., Paushkin Ya.M., Isakovich V.N. A method for the joint preparation of mesityl oxide and acetone: pat. 734183 USSR. No. 2563375/23-04; filed 12/30/77; publ. 05/15/80. Bull. No. 18. (in Russ.)
7. Chernykh S.P., Timofeev V.S., Grigoryev A.A., Guseva S.I., Chebotaev V.F., Dolgij I.E., Pinkhasik E.V., Zavorotov V.I., Zil' T.I., Katsman E.A., Asilova N.Yu. Method for producing mesityl oxide: pat. SU 1555322. No. 4275658/23-04; filed 07/01/87; publ. 04/07/90. (in Russ.)
8. Verkhovskaya Z.N., Klimenko M.Ya., Zaleskaya E.M., Bychkova I.N. Synthesis of diacetone alcohol and mesityl oxide on ion-exchange resins. *Khimicheskaya promyshlennost' (Chemical Industry)*. 1967; (7): 20-23. (in Russ.)
9. Keil F.J. Modeling of Process Intensification. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 422 p.
10. Harmsen J. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. *Chem. Eng. & Proc.* 2007; 7(46): 774-780.
11. Gorban A.N., Yablonskii G.S., Bykov V.I. The path to equilibrium. *Int. Chem. Eng.* 1982; 22(2): 368-375.
12. Pisarenko Yu.A., Serafimov L.A. To the statics of systems with chemical transformations. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Technology)*. 1991; 25(5): 627-637. (in Russ.)
13. Rameshwar H.S., Nitin V.B., Yogesh M.S.,

14. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А., Кулов Н.Н. Основы анализа статики реакционно-ректификационных процессов с несколькими химическими реакциями // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 5. 1–18.

15. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. М.: Академия наук СССР, 1961. Т. 1. 970 с.

16. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник. Л.: Химия, 1971. 848 с.

17. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 238 с.

18. Thotla S., Agarwal V., Mahajani S.M. Simultaneous production of diacetone alcohol and mesityl oxide from acetone using reactive distillation // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 8. № 62. P. 5567–5574.

Sanjay M.M. Industrial applications of reactive distillation: Recent trends. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 2004; 52(2): 1-52.

14. Pisarenko Yu.A., Serafimov L.A., Kulov N.N. The fundamentals of the analysis of the statics of reaction-rectification processes with several chemical reactions. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Technology)*. 2009; 43(5): 1-18. (in Russ.)

15. Kogan V.B., Fridman V.M., Kafarov V.V. Handbook of Solubility. Moscow: Akademiya nauk SSSR (Academy of Sciences of the USSR), 1961. V. 1. 970 p. (in Russ.)

16. Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B. Azeotropic mixtures. Handbook. Leningrad: Khimiya Publ., 1971. 848 p. (in Russ.)

17. Zharov V.T., Serafimov L.A. Physicochemical basis of distillation and rectification. Leningrad: Khimiya Publ., 1975. 238 p. (in Russ.)

18. Thotla S., Agarwal V., Mahajani S.M. Simultaneous production of diacetone alcohol and mesityl oxide from acetone using reactive distillation. *Chem. Eng. Sci.* 2007; 8(62): 5567-5574.

Об авторах:

Яхьяев Магомед Абдуллаевич, аспирант кафедры 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).

Гутенков Валерий Сергеевич, магистрант кафедры 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).

Писаренко Юрий Андрианович, доктор технических наук, профессор кафедры 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).

About the authors:

Magomed A. Yakhyaev, Postgraduate Student, 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).

Valery S. Gutenkov, Master Student, 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).

Yuri A. Pisarenko, D.Sc. (Engineering), Professor of 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).

Для цитирования: Яхьяев М.А., Гутенков В.С., Писаренко Ю.А. Разработка реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила. I. Моделирование кинетики и фазовых равновесий в реакционной системе // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 5. С. 5–13. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-5-13

For citation: Yakhyaev M.A., Gutenkov V.S., Pisarenko Yu.A. Development of reaction-rectification process of obtaining mesityl oxide. I. Simulation of kinetics and phase equilibrium in the reaction system. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5): 5-13. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-5-13

ВЫБОР ЗАЩИТНЫХ ГРУПП ПРИ ОПТИМИЗАЦИИ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ γ-ПНК НА ОСНОВЕ L-ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

**И.А. Прохоров¹, А.А. Мелкумова¹, А.С.М. Абдельбаки^{1,2}, О.В. Есипова¹,
Ю.Г. Кириллова^{1,3,@}**

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

²Университет Эль-Файюм, Эль-Файюм 63514, Египет

³Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины ФМБА России, Москва 119435, Россия

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

Работа посвящена оптимизации синтеза γ-(S)-карбокситильных мономеров ПНК на основе L-Glu. ПНК – перспективные соединения, которые гибридизуются с ДНК или РНК, а благодаря своим свойствам находят применение в молекулярной биологии, персонализированной медицине, а также могут использоваться для создания наноматериалов. Для увеличения выхода целевых мономеров было предложено заменить бензильную защитную группу на карбокси-функции бокового радикала на циклогексильную. Были предложены две синтетические схемы. В первой из них исходным соединением выступала γ-бензил-N-Вос-глутаминовая кислота, которую восстанавливали до β-аминоспирта; гидроксильную функцию защищали диметил-трет-бутилсилильной группой; бензильный эфир в боковом радикале расщепляли восстановлением на палладиевом катализаторе, используя формиат аммония. Однако осуществить последующее ацилирование циклогексильного спирта не удалось. Во второй из предложенных схем была использована известная последовательность реакций, которая привела к образованию циклического производного Cbz-защищенной глутаминовой кислоты. Затем данным соединением ацилировали циклогексильный спирт с получением целевого сложного эфира. Последующая трансформация защитных групп эфира приводила в три стадии к дезацелированной L-глутаминовой кислоте. Затем реакцией восстановления был получен желаемый защищенный β-аминоспирт, содержащий циклогексильную защитную группу в боковом радикале. Далее это соединение использовали в реакции Мицунобу с получением полностью защищенного остова мономера ПНК. Последовательно проведенная реакция тиолиза Ns-защитной группы привела к образованию целевого вторичного амина, стабильность которого существенно превзошла стабильность его аналога с бензильной защитой, полученного и исследованного ранее. При этом выход реакции тиолиза повысился в 2 раза. Структура новых соединений подтверждена данными ¹H-ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: γ-ПНК, Вос-протокол, циклогексильная защитная группа, конденсация по Мицунобу, удаление орто-нитробензолсульфогруппы тиолизом.

SELECTION OF PROTECTIVE GROUPS UPON OPTIMIZING THE SYNTHESIS OF γ -PNA BASED ON L-GLUI.A. Prokhorov¹, A.A. Melkumova¹, A.S.M. Abdelbaky^{1,2}, O.V. Esipova¹, Yu.G. Kirillova^{1,3,@}¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571 Russia²Fayoum University, Fayoum 63514, Egypt³Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine, FMBA of Russia, Moscow 119435, Russia

@Corresponding author e-mail: pna-miht@yandex.ru

This work is devoted to optimization of the synthesis of γ -S-carboxyethyl monomers of PNA based on L-Glu. PNA are promising compounds that hybridize with DNA or RNA, and due to their properties they are used in molecular biology, personalized medicine, and can also be used to create nanomaterials. To increase the yield of the desired monomers, it has been proposed to replace the benzyl protecting group with the carboxy function of the side radical by cyclohexyl one. Two synthetic schemes were proposed. In the first of them, γ -benzyl-N-Boc-glutamic acid, which was reduced to β -amino alcohol, was the starting compound. The hydroxyl group was protected by a dimethyl-tert-butylsilyl group. The benzyl ester in the side radical was cleaved by reduction on a palladium catalyst using ammonium formate. However, the subsequent acylation of cyclohexyl alcohol failed. In the second of the proposed schemes, a known sequence of reactions was used, which led to the formation of a cyclic derivative of Cbz-protected glutamic acid. Then, the resulting compound was acylated with cyclohexyl alcohol to give the desired ester. The subsequent transformation of the protective groups of the ester resulted in the diprotected L-glutamic acid in three stages. Subsequent reduction gave the desired protected β -amino alcohol containing a cyclohexyl protecting group in the side radical. This compound was further used in the Mitsunobu reaction to obtain a completely protected core of the PNA monomer. Subsequent thiolysis reaction resulted in the formation of the target secondary amine, the stability of which substantially exceeded the stability of its analog with benzyl protection, obtained and investigated before. The structure of the new compounds obtained is confirmed by ¹H-NMR spectroscopy.

Keywords: γ -PNA, Boc protocol, cyclohexyl protecting group, Mitsunobu condensation, removal of ortho-nitrobenzenesulfonic group by thiolysis.

Введение

Замена природной пептидной –CONH-группы на стабильную изостерическую группу Ψ -(CH₂NH) применяется для получения биологически активных пептидных аналогов, которые устойчивы к действию ферментов. Соединения такого типа являются также ключевыми интермедиатами в синтезе мономеров пептидно-нуклеиновых кислот (ПНК) [1] и их ациклических хиральных модификаций [2]. И те, и другие находят применение в молекулярной биологии и медицине благодаря своим гибридизационным свойствам и устойчивости [3]. В настоящее время ПНК имеют достаточно широкий спектр практических приложений, в частности, они используются как молекулярные инструменты для детектирования и управления структурой и функциями нуклеиновых кислот [4], а также регулирования экспрессии генов [5]. ПНК используют для разработки генотерапевтических средств [6], они находят применение в об-

ласти материаловедения и нанотехнологий [7] благодаря способности к самосборке и молекулярному узнаванию.

Однако, несмотря на многие привлекательные особенности, так называемые «классические», или *aeg*-ПНК (т. е. ПНК, построенные на основе 2-(*N*-аминоэтил)глицина, рис. 1б) имеют ряд недостатков по сравнению с другими аналогами олигонуклеотидов. Так, из-за незаряженного скелета эти ПНК ограниченно растворяются в воде. Кроме того, они имеют тенденцию к агрегации и осаждению на поверхности других макромолекул неспецифическим образом [8]. Ранее было предпринято несколько попыток решения этих проблем [9, 10], в том числе введение заряженных аминокислотных остатков, таких как лизин или глутаминовая кислота в олигомерной форме, по концевой группе ПНК-олигомера, включение в α - и/или γ -положения псевдопептидного скелета заместителей, несущих полярные или заряженные – гидрокси-, amino-, гуанидино- или

карбоксо-группы (рис. 1в). При этом были выявлены несомненные преимущества дальнейшего использования γ -(S)-ПНК вследствие повышенных пока-

зателей аффинности и селективности, которые они продемонстрировали при взаимодействии с комплементарными мишенями.

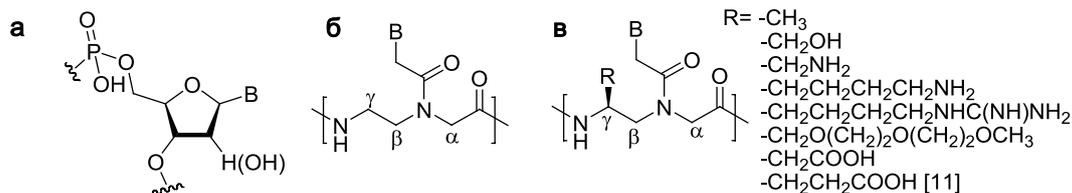


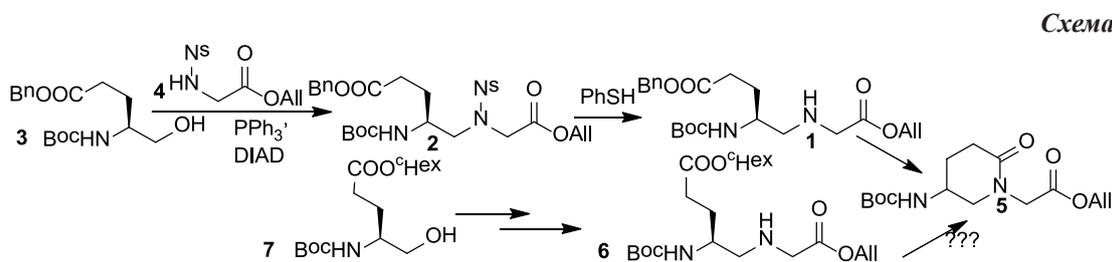
Рис. 1. Структуры мономерных звеньев: (а) ДНК (РНК); (б) «классической» aeg-ПНК; (в) ПНК, модифицированных по γ -положению псевдопептидного фрагмента, или γ -ПНК (В – нуклеиновое гетероциклическое основание).

В этом контексте определенный интерес представляют отрицательно заряженные γ -(S)-ПНК, поскольку сохранение основных структурных черт aeg-ПНК обеспечит их устойчивость *in vivo*, а наличие хирального центра определенной конфигурации будет способствовать лучшему молекулярному узнаванию комплементарных мишеней. В то же время ионные свойства отрицательно заряженных γ -(S)-ПНК будут схожи со свойствами природных нуклеиновых кислот, что улучшит их проникновение в клетку при помощи катионных переносчиков, а также повысит их растворимость.

Ранее мы показали перспективность синтеза γ -карбоксийтил-(S)-ПНК (γ -ce-(S)-ПНК) на основе L-глутаминовой кислоты [11]. Для синтеза ключевого интермедиата в синтезе мономеров – псевдопептида в настоящее время широко используется конден-

сация Мицунобу [12] между спиртовой и кислотной компонентой. Она протекает в мягких и нейтральных условиях (рН ~ 7; 0 °С) и демонстрирует стереоспецифичность, функциональную и региоселективность. Эти условия позволяют избежать образования побочных продуктов и рацемизации [13].

Ранее для получения псевдопептидного интермедиата, построенного на основе псевдопептида L-Glu Ψ Gly **1** (схема 1), также была использована конденсация по Мицунобу из аминокислотных предшественников **3** и **4** с последующим тиолизом для удаления *ortho*-нитробензолсульфонильной защиты [14]. При этом в ходе тиолиза проходила побочная реакция образования циклического продукта – δ -лактама **5**. По этой причине выход в реакции тиолиза довольно низкий и, как правило, не превышает 40%.



Схемы получения производных псевдопептида L-Glu Ψ Gly

1 (реализованная ранее [14]) и **6** (предлагаемая).

(Сокращения: All – аллил-, Bn – бензил-, Boc – *tert*-бутилоксикарбонил-,

DIAD – диизопропилазодикарбоксилат, ^oHex – циклогексил-,

Ns – *ortho*-нитробензолсульфонил-, Ph – фенил-).

Для увеличения выхода целевых мономеров было предложено заменить бензильную защитную группу карбоксо-функции бокового радикала на циклогексильную (см. схему 1). Известно, что циклогексильная защитная группа используется в пептидном синтезе для подавления многих нежелательных процессов [15]. К тому же она полностью совместима с известным Boc-протоколом твердофазного синтеза [16], а именно: устойчива при действии трифторуксусной кислоты, но удаляется в сильноокислых условиях действием растворов, содержащих трифторметансульфокислоту [17]. Таким

образом, целью настоящей работы была оптимизация получения псевдопептидного остова γ -карбоксийтил-(S)-ПНК путем замены бензильной защитной группы в боковом радикале в γ -положении псевдопептида на циклогексильную. Также необходимо было оценить склонность полученного псевдопептида к образованию побочного циклического продукта.

Результаты и их обсуждение

Для получения спиртовой компоненты **7** (см. схему 1) были предложены две синтетические схемы.

Первоначально предполагалось получать спиртовую компоненту **7** в шесть стадий, исходя из γ -бензил-*N*-Вос-глутаминовой кислоты (**8**) (схема 2). На первой стадии был использован препаративный способ получения β -аминоспирта **3** [18], при этом было показано хорошее масштабирование процесса: при 30-ти-граммовой загрузке кислоты **8** выход реакции

составил 74%. Получение силилового эфира **9** проходило с весьма средним выходом (33%). Бензильный эфир в боковом радикале расщепляли восстановлением на палладиевом катализаторе, используя формиат аммония. Однако последующую стадию ацилирования циклогексилового спирта провести не удалось.

Схема 2

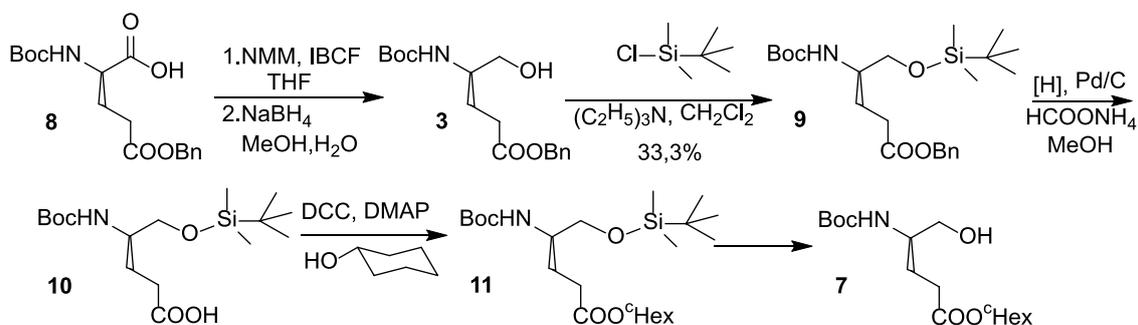


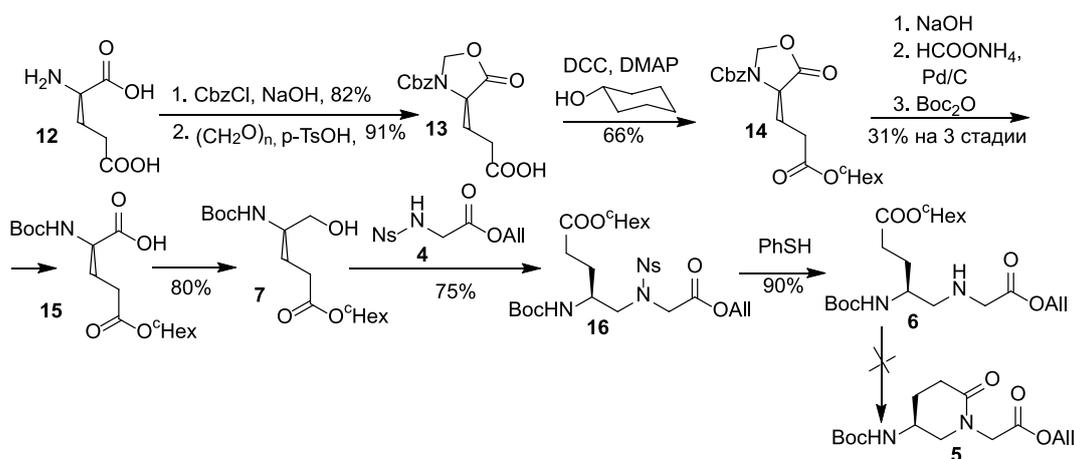
Схема синтеза спиртовой компоненты с циклогексиловой защитной группой, исходя из γ -бензильного эфира *N*-Вос-L-Glu.

(Сокращения: DCC – 1,3-дициклогексилкарбодиимид, DMAP – 4-(*N,N*-диметиламино)пиридин, IBCF – *iso*-бутилхлорформиат, NMM – *N*-метилморфолин, остальные – см. схему 1).

В альтернативном способе получения спиртовой компоненты **7** (схема 3) была использована известная последовательность реакций [19], когда исходя из L-глутаминовой кислоты (**12**) в две стадии получали циклическое производное Cbz-защитенной глутаминовой кислоты **13**, которым селективно ацилировали циклогексиловый спирт. Последующая трансформация защитных групп эфира **14** приводила к дизащитенной L-глутаминовой кислоте **15** в три стадии. Далее реакци-

ей восстановления был получен целевой β -аминоспирт **7**, содержащий циклогексиловую защитную группу в боковом радикале, с выходом 80%. Синтез полностью защищенного псевдопептида **16** осуществляли конденсацией по Мицунобу стандартным способом с использованием спиртовой компоненты **7** и кислотной компоненты **4**, в качестве которой использовали аллиловый эфир *Ns*-защитенного глицина, полученный по ранее разработанной методике [14].

Схема 3



Альтернативная схема синтеза спиртовой компоненты **7** с последующим получением псевдопептида **6**.

(Сокращения: Cbz – бензилоксикарбонил-, Ts – тозил-, остальные – см. схемы 1 и 2).

Далее был проведен сравнительный тиолиз Ns-группы на двух субстратах: Ns-защищенных по γ -положению псевдопептидах соответственно с циклогексильной (**16**) и с бензильной защитой карбокси-функции (**2**). Реакции были поставлены параллельно: в одинаковых условиях, с использованием одних и тех же загрузок (0.2 г), с одинаковой продолжительностью (2 ч). При этом ТСХ-анализ показал, что полученное в результате тиолиза бензильное производное **1** действительно склонно к циклизации, как было установлено нами ранее [14]. В случае же тиолиза циклогексильного производного **16** побочного продукта **5** зафиксировано не было, при этом выход целевого псевдопептида **6** – интермедиата для получения γ -карбоксиэтил-(S)-ПНК составил ~90%. Кроме этого, нам удалось выделить и охарактеризовать псевдопептид **6** с помощью ^1H -ЯМР-спектроскопии, что крайне затруднительно сделать в случае бензильного производного **1** ввиду его быстрого превращения в циклический продукт **5**.

Заключение

Таким образом, при замене бензильной защитной группы карбокси-функции бокового радикала в псевдопептиде на циклогексильную выход реакции тиолиза Ns-группы был повышен более, чем в 2 раза. Также было показано, что побочный процесс циклизации псевдопептидного фрагмента **6** с циклогексильной защитной группой, если и идет, то значительно медленнее по сравнению с аналогом **1**, содержащим бензильную защитную группу.

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие реактивы: *N*-метилморфолин, изобутилхлорформиат, CbzCl, Pd/C, NsCl, тиофенол, (Aldrich, США), DIAD (Fluka, Швейцария), ди-*трет*-бутилпирикарбонат, NaBH_4 , LiAlH_4 , PPh_3 (Merck, Германия), остальные реактивы, а также растворители марки х.ч. и ч.д.а. – отечественного производства. Следующие растворители были очищены перед использованием: хлористый метилен (перегоняли над P_2O_5), ДМФА (перегоняли над фталиевым ангидридом в вакууме), тетрагидрофуран (THF) (перегоняли над KOH и непосредственно перед реакциями над LiAlH_4), ацетонитрил (кипятили над P_2O_5 в течение 2 ч с последующей перегонкой), триэтиламин (перегоняли над KOH), *N*-метилморфолин (кипятили над BaO и затем перегоняли), толуол (перегоняли над P_2O_5).

^1H -ЯМР-спектры полученных соединений регистрировали при 25 °C на импульсном Фурье-спектрометре Bruker DPX-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц. Химические сдвиги приведены в миллионных долях относительно внутреннего стан-

дарта тетраметилсилана. Спектры регистрировали в CDCl_3 , ДМСО- d_6 .

Колоночную хроматографию проводили на сорбенте Silica gel 60 (0.040-0.063 мм) (Merck, Германия). Протекание реакций контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silica gel 60 F_{254} (Merck, Германия). Вещества на пластинках обнаруживали в УФ-свете (254 нм) и опрыскиванием 0.5% раствором нингидрина в этаноле, либо в комплексе молибденовой кислоты и сульфата церия(IV) с последующим нагреванием.

Вещества сушили в вакууме масляного насоса (0.2 мм рт. ст.).

α -Аллиловый эфир *N*-(*орто*-нитробензолсульфонил)глицина (**4**) получали по методике, разработанной ранее [14].

Бензиловый эфир *N*-(*трет*-бутилоксикарбонил)-5-гидроксипентановой кислоты (3**).** К охлажденному до -30 °C раствору 15.11 г ИВCF (14.47 мл, 110.7 ммоль, 1.2 экв.) в THF (155.5 мл) с одинаковой скоростью из двух капельных воронок добавляли растворы 29.9 г (92.28 ммоль, 1 экв.) γ -бензилового эфира *N*-Вос-L-Glu (**8**) в THF (155.5 мл) и 9.32 г (10.14 мл, 92.28 ммоль, 1 экв.) NMM при постоянном перемешивании в атмосфере аргона. По окончании добавления смесь перемешивали 5 мин при -30 °C, затем дали реакционной смеси нагреться до -15 °C, после чего отфильтровали. Осадок на фильтре промыли THF (30 мл). Полученный фильтрат охладили до -15 °C и к нему несколькими порциями добавили свежеприготовленный раствор 10.47 г (276.8 ммоль, 3 экв.) NaBH_4 в 220 мл смеси MeOH: H_2O (1:1). Смесь перемешивали 10 мин. Затем добавили 270 мл воды и 560 мл этилацетата. Экстрагировали дополнительно водную фракцию этилацетатом (2×500 мл) (наблюдали выделение газа). Объединенные органические фазы промыли 1.5 М раствором лимонной кислоты (300 мл), насыщенным раствором NaHCO_3 (300 мл) и насыщенным раствором NaCl (300 мл). Органический экстракт сушили Na_2SO_4 , фильтровали, далее пропускали через слой окиси алюминия высотой 8 см, упарили на роторном испарителе. Выделенное вещество переупарили с метанолом (3×30 мл) и сушили в вакууме масляного насоса. Выход: 21.12 г (74%); R_f 0.35 (этилацетат/петролейный эфир 70/100 (ПЭЛ), 1:1). ^1H -ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.35 (s, 5H, C_6H_5); 5.11 (s, 2H, CH_2Ph); 4.71 (s, 1H, NH -Вос); 3.64 (d, 2H, CH_2 -OH); 3.57 (m, 1H, α -CH); 2.45 (m, 2H, γ - CH_2); 1.90 (m, 1H, β -CH); 1.79 (m, 1H, β -CH); 1.40 (s, 9H, *t*-Bu).

Бензиловый эфир *N*-(*трет*-бутилоксикарбонил)-5-(*трет*-бутилдиметилсилил)-оксипентановой кислоты (9**).** К охлажденному раствору 1 г (3.1 ммоль, 1.5 экв.) спирта **3** в 10 мл дихлорметана (DCM) и 0.696 г (4.64 ммоль, 1.5 экв.) *трет*-бутил-

диметилсилилхлорида в 10 мл DCM по каплям добавили 0.469 г (0.644 ммоль, 4.64 экв.) триэтиламина в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. После удаления растворителя добавляли воду и экстрагировали диэтиловым эфиром (2×15 мл). Объединенные органические фазы промыли 1.5 М раствором лимонной кислоты (10 мл), насыщенным раствором NaHCO_3 (15 мл) и насыщенным раствором NaCl (15 мл). Объединенный органический экстракт сушили Na_2SO_4 , фильтровали, растворитель удаляли. Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией в системе этилацетат/ПЭЛ, 1:4. Выход: 0.33 г (33%); R_f 0.62 (этилацетат/ПЭЛ, 1:3).

***N*-(трет-Бутилоксикарбонил)-5-[трет-бутилдиметилсиллил]-оксипентановая кислота (10).** Эфир **9** (0.91 г, 2.08 ммоль, 1 экв.), HCOONH_4 (0.655 г, 10.4 ммоль, 5 экв.) и Pd/C (10% вес.) растворили в 50 мл MeOH , полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 30 мин. Смесь фильтровали через целит, растворитель удаляли. Выход: 0.58 г (80%); R_f 0.21 (этилацетат/ПЭЛ/уксусная кислота, 1:3:0.05).

(4*S*)-5-Оксо-3-(бензилоксикарбонил)-4-оксазолидинпропановая кислота (13). К охлажденному до 0 °С раствору 5 г (34 ммоль, 1 экв.) *L*-глутаминовой кислоты (**12**) в 17 мл водного 4 М NaOH (68 ммоль, 2 экв.) по каплям одновременно из двух капельных воронок добавляли растворы 1.5 г (9.33 ммоль, 1.1 экв.) водного раствора NaOH и 7.54 г (6.28 ммоль, 1.3 экв.) CbzCl . После добавления реагентов перемешивание продолжали 5 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь экстрагировали диэтиловым эфиром (2×15 мл). pH водной фазы довели до ~4 с помощью 3 М HCl и экстрагировали этилацетатом (3×20 мл), объединенные органические фракции сушили Na_2SO_4 , фильтровали, растворитель удаляли. Остаток в виде светло-желтого тягучего масла сушили в вакууме масляного насоса. Выход: 7.81 г (82%); R_f 0.60 (этилацетат/ПЭЛ/уксусная кислота, 4:1:0.05). $^1\text{H-NMR}$ -спектр ($\text{DMSO}-d_6$): 7.54-7.57 (d, 1H, NH); 7.33 (s, 5H-Ph (Cbz)); 5.02 (s, 2H-Ph-CH₂ (Cbz)); 3.99 (m, 1H-α); 2.30 (m, 2H-γ-CH₂); 1.89-2.05, m, 1.68-1.84, m, (2H-β-CH₂).

N-Cbz-защищенную *L*-глутаминовую кислоту, полученную на предыдущей стадии (7.81 г, 27.8 ммоль), параформ (1.6 г), *para*-толуолсульфокислоту (150.0 мг) и толуол (110 мл) кипятили с насадкой Дина-Старка с обратным холодильником в течение 7.5 ч. Толуол упарили, в колбу с продуктом добавили свежий толуол и повторно упарили на роторном испарителе. Выход: 7.44 г (91.3%); R_f 0.5 (этилацетат/ПЭЛ/уксусная кислота, 1:1:0.05). $^1\text{H-NMR}$ -спектр ($\text{DMSO}-d_6$): 7.37 (s, 5H-Ph (Cbz)); 5.20 (s, 2H-Ph-CH₂ (Cbz)); 5.55, d, 5.24, d, (2H-O-CH₂-N); 4.4 (m, 1H-α);

2.52 (m, 2H-γ-CH₂); 2.32, m, 2.22, m, (2H-β-CH₂).

γ-Циклогексильный эфир (4*S*)-5-оксо-3-(бензилоксикарбонил)-4-оксазолидинпропановой кислоты (14). Раствор 3.61 г (12.3 ммоль, 1 экв.) кислоты **13** в 70 мл CH_2Cl_2 охладили до 0 °С в течение 10 мин. Затем, в атмосфере аргона, при перемешивании добавили 0.54 г DMAP (4.4 ммоль, 0.3 экв. от DCC) и 3.05 г DCC (14.8 ммоль, 1.2 экв.) в 20 мл CH_2Cl_2 . Спустя 15 мин после перемешивания добавили 6.16 г циклогексанола (6.5 ммоль, 61.6 экв.) и перемешивали дополнительно 10 мин, далее реакционную смесь перемешивали 18 ч при комнатной температуре. Растворитель удаляли, полученный осадок растворяли в этилацетате (100 мл), фильтровали через слой силикагеля. Затем фильтрат промыли подкисленным (pH 5) насыщенным раствором NaCl (2×75 мл) и насыщенным раствором NaCl (1×150 мл), сушили Na_2SO_4 , фильтровали и удаляли растворитель, сушили в вакууме масляного насоса. Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией в системе этилацетат/ПЭЛ, 1:4. Выход: 3.05 г (66%); R_f 0.31 (этилацетат/ПЭЛ, 1:4). $^1\text{H-NMR}$ -спектр (CDCl_3): 7.38 (s, 5H-Ph (Cbz)); 5.56, s, 5.24, d, (2H-γ'-CH₂); 5.20 (s, 2H-Ph-CH₂ (Cbz)); 4.74 (m, 1H-εHex); 4.40 (m, 1H-α); 2.49-2.19 (m, 2H-γ-CH₂ + 2H-β-CH₂); 1.89-1.17 (m, 10H-εHex).

γ-Циклогексильный эфир *N*-(трет-бутилоксикарбонил)-*L*-глутаминовой кислоты (15). Эфир **14** (3.05 г, 8.13 ммоль, 1 экв.) растворили в 50 мл этанола и охладили до 0 °С, затем добавили по каплям 8.1 мл 1 М NaOH (8.13 ммоль, 1 экв.). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при 0 °С и 90 мин при комнатной температуре. Затем смесь подкислили 4 М HCl до pH 6, концентрировали до 10 мл, затем добавили 20 мл воды, и экстрагировали этилацетатом (2×30 мл), объединенный экстракт промывали насыщенным раствором NaCl (2×60 мл), сушили Na_2SO_4 , растворитель удаляли и остаток использовали далее без дополнительной очистки. R_f 0.53 (этилацетат/ПЭЛ/уксусная кислота, 1:2:0.05).

γ-Циклогексильный эфир *N*-(бензилоксикарбонил)-*L*-глутаминовой кислоты, полученный на предыдущей стадии (2.22 г, 6.12 ммоль, 1 экв.), растворили в смеси этанола (80 мл) и воды (5 мл), добавили 1.93 г HCOONH_4 (30.6 ммоль, 5 экв.) и 0.44 г Pd/C (20% вес.). Полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч, фильтровали через целит, растворитель удаляли и остаток использовали далее без дополнительной очистки. R_f 0.34 (этилацетат/метанол/аммиак, 3:1:1).

γ-Циклогексильный эфир *L*-глутаминовой кислоты, полученный на предыдущей стадии (1.4 г, 6.12 ммоль, 1 экв.), растворили в 60 мл смеси $i\text{PrOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1), затем добавили 0.67 г NaHCO_3 (7.96 ммоль, 1.3 экв) и 1.6 г Woc_2O (7.34 ммоль, 1.2 экв.). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре

16 ч, изопропиловый спирт удаляли и экстрагировали этилацетатом (50 мл), экстракт промывали раствором NaCl, подкисленным 4 М HCl (pH~5) (2×50 мл), и насыщенным раствором NaCl (2×50 мл), сушили Na₂SO₄, растворитель удаляли, остаток досушивали в вакууме масляного насоса. Выход: 0.84 г (31% на три стадии, исходя из соединения **14**); R_f 0.64 (этилацетат/ПЭЛ/уксусная кислота, 1:2:0.05). ¹H-ЯМР-спектр (CDCl₃): 5.59 (s, 1H-NH-Вос); 4.76 (m, 1H- α); 4.23 (m, 1H-^cHex); 2.39 (m, 2H- γ -CH₂); 2.18, m, 1.98, m (2H- β -CH₂); 1.45 (s, 9H-Вос); 1.91-1.51, m, 1.42-1.15, m (10H-^cHex).

γ -Циклогексиловый эфир 4-[(*N*-трет-бутилоксикарбонил)амино]-5-пентановой кислоты (7). К охлажденному до -30 °С раствору 0.42 г IBCF (0.4 мл, 3.06 ммоль, 1.2 экв.) в THF (6 мл) с одинаковой скоростью из двух капельных воронок добавляли растворы 0.84 г (2.55 ммоль, 1 экв.) кислоты **12** в THF (6 мл) и 0.26 г (0.28 мл, 2.55 ммоль, 1 экв.) NMM при постоянном перемешивании в атмосфере аргона. По окончании добавления смесь перемешивали 5 мин при -30 °С, затем нагревали до -15 °С, после чего фильтровали. Осадок на фильтре промыли 3 мл THF. Полученный фильтрат охладили до -15 °С и к нему несколькими порциями добавили свежеприготовленный раствор 0.29 г (7.65 ммоль, 3 экв.) NaBH₄ в 10 мл смеси MeOH: H₂O (1:1). Смесь перемешивали 10 мин. Затем добавили 12 мл воды и 25 мл этилацетата. Экстрагировали дополнительно водную фракцию этилацетатом (2×25 мл). Объединенные органические фракции промыли 1.5 М раствором лимонной кислоты (20 мл), насыщенным раствором NaHCO₃ (20 мл) и насыщенным раствором NaCl (20 мл), сушили Na₂SO₄, фильтровали. Обезвоженный фильтрат пропустили через 1 см слой окиси алюминия, растворитель удалили, переупаривали с метанолом (3×5 мл), остаток досушивали в вакууме масляного насоса. Выход: 0.64 г (80%); R_f 0.29 (этилацетат/ПЭЛ, 1:1). ¹H-ЯМР-спектр (CDCl₃): 4.95-4.82 (m, 1H, NH-Вос); 4.82-4.70 (m, 1H-^cHex); 3.64 (m, 2H, CH₂-OH); 3.57 (m, 1H- α); 2.65 (s, -OH); 2.49-2.30 (m, 2H- γ -Glu); 1.97-1.63 (m, 2H- β -Glu); 1.45 (s, 9H-Вос); 1.61-1.30 (m, 10H-^cHex).

γ -Циклогексиловый эфир (S)-4-[*N*-трет-бутилоксикарбонил)амино]-5-[*N*-(орто-нитро-бензолсульфонил)-*N*-(аллилоксикарбонил)амино]пентановой кислоты (16). К охлажденному до 0 °С раство-

ру 0.22 г (0,72 ммоль, 1 экв) α -аллилового эфира *N*-(орто-нитробензолсульфонил)глицина (**4**) 0.26 г (0.83 ммоль, 1.15 экв.) γ -циклогексилового эфира 4-[(*N*-трет-бутилоксикарбонил)амино]-5-пентановой кислоты (**7**) и 0.24 г (0.93 ммоль, 1.3 экв.) трифенилфосфина в тетрагидрофуране (25 мл) по каплям добавляли раствор 0.19 г (0.18 мл, 0.933 ммоль, 1.3 экв.) DIAD в течение 20 мин в атмосфере аргона. Затем реакционную массу нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 12 ч. Растворитель удаляли, остаток хроматографировали в системе этилацетат/ПЭЛ, 1:1, а затем в системе хлористый метилен/ПЭЛ/метанол, 2.5:2.5:0.25. Выход: 0.317 г (77%); R_f 0.54 (этилацетат/ПЭЛ, 1:1). ¹H-ЯМР-спектр (CDCl₃): 8.02-7.62 (m, 4H-Ns); 5.81 (m, 1H-All (2)); 5.24 (d, 2H-All (3)); 4.76 (m, 1H-^cHex); 4.64 (d, 1H, NH-Вос); 4.52 (m, 2H-All (1)); 4.39, s, 4.26, s, (CH₂-2PP*); 3.83 (m, 1H-5PP); 3.62-3.36 (m, CH₂-4PP); 2.45-2.36 (m, 2H- γ -Glu); 1.97-1.63 (m, 2H- β -Glu); 1.45 (s, 9H-Вос); 1.61-1.30 (m, 10H-^cHex).

γ -Циклогексиловый эфир (S)-4-[*N*-трет-бутилоксикарбонил)амино]-*N*-(аллилоксикарбонил)амино]пентановой кислоты (6). Псевдопептид **13** (0.317 г, 0.53 ммоль, 1 экв.) растворили в ацетонитриле (9 мл) и охладили до 0 °С. Затем при интенсивном перемешивании добавляли 0.15 г (1.06 ммоль, 2 экв.) K₂CO₃ и 0.58 г (0.54 мл, 5.3 ммоль, 10 экв.) тиофенола. Через 15 мин реакционную массу нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 2 ч. Далее растворитель удаляли, к остатку добавили диэтиловый эфир (2×20 мл) и 20% лимонную кислоту (15 мл, pH 4). Эфир отделили и довели pH водной фракции до 7 добавлением K₂CO₃. Полученный нейтральный раствор экстрагировали хлористым метиленом (2×15 мл). Объединенные органические фракции сушили Na₂SO₄, фильтровали, растворитель удаляли, остаток сушили в вакууме масляного насоса. Выход: 0.198 г (90%); R_f 0.39 (этилацетат/ПЭЛ, 3:2). ¹H-ЯМР-спектр (CDCl₃): 5.92 (m, 1H-All (2)); 5.29 (d, 2H-All (3)); 4.84 (d, 1H, NH-Вос); 4.76 (m, 1H-^cHex); 4.65 (m, 2H-All (1)); 3.69 (m, 1H-5PP); 3.50, d, 3.46, d, (CH₂-2PP); 2.80-2.63 (m, CH₂-4PP); 2.53 (m, NH); 2.45-2.36 (m, 2H- γ -Glu); 1.97-1.63 (m, 2H- β -Glu); 1.45 (s, 9H-Вос); 1.61-1.30 (m, 10H-^cHex).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-25-00013).

References:

Список литературы:

1. Nielsen P.E., Egholm M., Berg R.H., Buchardt O. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide // *Science*. 1991. № 254 (5037). P. 1497–1500.

1. Nielsen P.E., Egholm M., Berg R.H., Buchardt O. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide // *Science*. 1991; 254(5037): 1497-1500.

*PP – протоны псевдопептидного остова.

2. Varizhuk A.M., Dezhnikov A.V., Kirillova Yu.G. Chiral acyclic PNA modifications: Synthesis and properties // *Studies in Natural Products Chemistry*. 2016. V. 47. P. 261–305.
3. Egholm M., Buchardt O., Christensen L., Behrens C., Freier S.M., Driver D.A., Berg R.H., Kim S.K., Norden B., Nielsen P.E. PNA hybridizes to complementary oligonucleotides obeying the Watson-Crick hydrogen-bonding rules // *Nature*. 1993. № 365 (6446). P. 566–568.
4. Nielsen P.E. Peptide nucleic acid. A molecule with two identities. // *Acc. Chem. Res.* 1999. № 32. P. 624–630.
5. Chin J.Y., Kuan J.Y., Lonkar P.S., Krause D.S., Seidman M.M., Peterson K.R., Nielsen P.E., Kole R., Glazer P.M. Correction of a splice-site mutation in the beta-globin gene stimulated by triplex-forming peptide nucleic acids // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2008. № 105. P. 13514–13519.
6. Janowski B.A., Kaihatsu K., Huffman K.E., Schwartz J.C., Ram R., Hardy D., Mendelson C.R., Corey D.R. Inhibiting transcription of chromosomal DNA with antigenic peptide nucleic acids // *Nat. Chem. Biol.* 2005. № 1. P. 210–215.
7. Myers C.P., Williams M.E. Directed self-assembly of inorganic redox complexes with artificial peptide scaffolds // *Coord. Chem. Rev.* 2010. № 254. P. 2416–2428.
8. Tackett A.J., Corey D.R., Raney K.D. Non-Watson–Crick interactions between PNA and DNA inhibit the ATPase activity of bacteriophage T4 Dda helicase // *Nucleic Acids Res.* 2002. № 30. P. 950–957.
9. Corradini R., Sforza S., Tedeschi T., Totsingan F., Manicardi A., Marchelli R. Peptide nucleic acids with a structurally biased backbone. Updated review and emerging challenges // *Curr. Top Med. Chem.* 2011. № 11(12). P. 1535–1554.
10. Sugiyama T., Kittaka A. Chiral peptide nucleic acids with a substituent in the N-(2-aminoethyl)glycine backbone // *Molecules*. 2012. № 18(1). P. 287–310.
11. Kirillova Y.G., Boyarskaya N.P., Dezhnikov A.V., Tankevich M.V., Prokhorov I.A., Varizhuk A.M., Eremin S.V., Esipov D.S., Smirnov I.P., Pozmogova G.E. Polyanionic carboxyethyl peptide nucleic acids (ce-PNAs): Synthesis and DNA binding // *PLoS ONE*. 2015. V. 10(10). e0140468.
12. Falkiewicz B., Kołodziejczyk A.S., Liberek B., Wiśniewski K. Synthesis of achiral and chiral peptide nucleic acid (PNA) monomers using Mitsunobu reaction // *Tetrahedron*. 2001. V. 57. № 37. P. 7909–7917.
13. Manna A., Rapireddy S., Sureshkumar G., Ly D.H. Synthesis of optically-pure γ PNA monomers: A comparative study *Tetrahedron* // 2015. V. 71. P. 3507–3514.
14. Boyarskaya N.P., Prokhorov D.I., Kirillova Yu.G., Zvonkova E.N., Shvets V.I. Synthesis of protected pseudopeptides from dicarboxylic amino acids by Mitsunobu condensation // *Tetrahedron Lett.* 2005. V. 46. № 43. P. 7359–7362.
15. Tam J.P. Cyclohexyl ester as a new protecting group for aspartyl peptides to minimize aspartimide
2. Varizhuk A.M., Dezhnikov A.V., Kirillova Yu.G. Chiral acyclic PNA modifications: Synthesis and properties. *Studies in Natural Products Chemistry*. 2016; 47: 261-305.
3. Egholm M., Buchardt O., Christensen L., Behrens C., Freier S.M., Driver D.A., Berg R.H., Kim S.K., Norden B., Nielsen P.E. PNA hybridizes to complementary oligonucleotides obeying the Watson-Crick hydrogen-bonding rules. *Nature*. 1993; 365(6446): 566-568.
4. Nielsen P.E. Peptide nucleic acid. A molecule with two identities. *Acc. Chem. Res.* 1999; 32: 624-630.
5. Chin J.Y., Kuan J.Y., Lonkar P.S., Krause D.S., Seidman M.M., Peterson K.R., Nielsen P.E., Kole R., Glazer P.M. Correction of a splice-site mutation in the beta-globin gene stimulated by triplex-forming peptide nucleic acids. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2008; 105: 13514-13519.
6. Janowski B.A., Kaihatsu K., Huffman K.E., Schwartz J.C., Ram R., Hardy D., Mendelson C.R., Corey D.R. Inhibiting transcription of chromosomal DNA with antigenic peptide nucleic acids. *Nat. Chem. Biol.* 2005; (1): 210-215.
7. Myers C.P., Williams M.E. Directed self-assembly of inorganic redox complexes with artificial peptide scaffolds. *Coord. Chem. Rev.* 2010; 254: 2416-2428.
8. Tackett A.J., Corey D.R., Raney K.D. Non-Watson–Crick interactions between PNA and DNA inhibit the ATPase activity of bacteriophage T4 Dda helicase. *Nucleic Acids Res.* 2002; 30: 950-957.
9. Corradini R., Sforza S., Tedeschi T., Totsingan F., Manicardi A., Marchelli R. Peptide nucleic acids with a structurally biased backbone. Updated review and emerging challenges. *Curr. Top Med. Chem.* 2011; 11(12): 1535-1554.
10. Sugiyama T., Kittaka A. Chiral peptide nucleic acids with a substituent in the N-(2-aminoethyl)glycine backbone. *Molecules*. 2012; 18(1): 287-310.
11. Kirillova Y.G., Boyarskaya N.P., Dezhnikov A.V., Tankevich M.V., Prokhorov I.A., Varizhuk A.M., Eremin S.V., Esipov D.S., Smirnov I.P., Pozmogova G.E. Polyanionic carboxyethyl peptide nucleic acids (ce-PNAs): Synthesis and DNA binding. *PLoS ONE*. 2015; 10(10). e0140468.
12. Falkiewicz B., Kołodziejczyk A.S., Liberek B., Wiśniewski K. Synthesis of achiral and chiral peptide nucleic acid (PNA) monomers using Mitsunobu reaction. *Tetrahedron*. 2001; 57(37): 7909-7917.
13. Manna A., Rapireddy S., Sureshkumar G., Ly D.H. Synthesis of optically-pure γ PNA monomers: A comparative study. *Tetrahedron*. 2015; 71: 3507-3514.
14. Boyarskaya N.P., Prokhorov D.I., Kirillova Yu.G., Zvonkova E.N., Shvets V.I. Synthesis of protected pseudopeptides from dicarboxylic amino acids by Mitsunobu condensation. *Tetrahedron Lett.* 2005; 46(43): 7359-7362.
15. Tam J.P. Cyclohexyl ester as a new protecting group for aspartyl peptides to minimize aspartimide

group for aspartyl peptides to minimize aspartimide formation in acidic and basic treatments // *Tetrahedron Lett.* 1979. № 42. P. 4033–4035.

16. Christensen L., Fitzpatrick R., Gildea B., Petersen K.H., Hansen H.F., Koch T. Egholm M., Buchardt O., Nielsen P.E., Coull J., Berg R.H. Solid-phase synthesis of peptide nucleic acids // *J. Peptide Sci.* 1995. № 1(3). P. 175–183.

17. Nielsen P.E., Haaima G., Lohse A., Buchardt O. Peptide nucleic acids (PNAs) containing thymine monomers derived from chiral amino acids: Hybridization and Solubility properties of D-lysine PNA // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1996. № 35(17). P. 1939–1942.

18. Кириллова Ю.Г., Баранов А.В., Прохоров Д.И., Есипова О.В., В.И.Швец. Препаративное получение β -аминоспиртов из производных дикарбоновых аминокислот // *Журн. орг. химии.* 2009. № 9. С. 1330–1332.

19. Itoh M. Selective protection of α - or side-chain carboxyl groups of aspartic and glutamic acid. A facile synthesis of β -aspartyl and γ -glutamyl peptides // *Chem. Pharm. Bull.* 1969. № 17(8). P. 1679–1686.

Об авторах:

Прохоров Иван Андреевич, ассистент кафедры биотехнологии и промышленной фармации Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86).

Мелкумова Анна Александровна, студент 5 курса кафедры биотехнологии и промышленной фармации Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86).

Абдельбаки Ахмед Салах Махмуд, аспирант 3 года обучения кафедры биотехнологии и промышленной фармации Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86).

Есипова Ольга Валерьевна, доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и промышленной фармации Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86).

Кириллова Юлия Геннадьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и промышленной фармации Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86); старший научный сотрудник отдела биофизики, ФГБУ «Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины» ФМБА России (119435, Россия, Москва, М. Пироговская ул., 1А).

About the authors:

Ivan A. Prokhorov, Assistant of the Chair of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Anna A. Melkumova, Master Student of the Chair of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Ahmed Salakh Mahmoud Abdelbaky, Postgraduate Student of the Chair of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia); Assistant Lecturer, Department of Biochemistry, University of Fayoum (Fayoum 63514, Egypt).

Olga V. Esipova, docent, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor of the Chair of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Yulia G. Kirillova, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor of the Chair of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571 Russia); Senior Researcher, Department of Biophysics, Federal State Budgetary Institution “Federal Research and Clinical Center for Physico-Chemical Medicine” of the Federal Medical and Biological Agency of Russia (1A, Malaya Pirogovskaya St., Moscow 119435, Russia).

Для цитирования: Прохоров И.А., Мелкумова А.А., Абдельбаки А.С.М., Есипова О.В., Кириллова Ю.Г. Выбор защитных групп при оптимизации синтеза мономеров γ -ПНК на основе L-глутаминовой кислоты // *Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies.* 2018. Т. 13. № 5. С. 4–22. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-4-22

For citation: Prokhorov I.A., Melkumova A.A., Abdelbaky A.S.M., Esipova O.V., Kirillova Yu.G. Selection of protective groups upon optimizing the synthesis of γ -PNA monomers based on L-Glu. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies.* 2018; 13(5): 4-22. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-4-22

formation in acidic and basic treatments. *Tetrahedron Lett.* 1979; (42): 4033-4035.

16. Christensen L., Fitzpatrick R., Gildea B., Petersen K.H., Hansen H.F., Koch T. Egholm M., Buchardt O., Nielsen P.E., Coull J., Berg R.H. Solid-phase synthesis of peptide nucleic acids. *J. Peptide Sci.* 1995; (3): 175-183.

17. Nielsen P.E., Haaima G., Lohse A., Buchardt O. Peptide nucleic acids (PNAs) containing thymine monomers derived from chiral amino acids: Hybridization and solubility properties of D-lysine PNA. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1996; 35: 1939-1942.

18. Kirillova Yu.G., Baranov A.V., Prokhorov D.I., Esipova O.V., Shvets V.I. Preparative synthesis of β -amino alcohols from α -amino dicarboxylic acid derivatives. *Rus. J. Org. Chem.* 2009; 45: 1315-1317.

19. Itoh M. Selective protection of α - or side-chain carboxyl groups of aspartic and glutamic acid. A facile synthesis of β -aspartyl and γ -glutamyl peptides. *Chem. Pharm. Bull.* 1969; 17(8): 1679-1686.

COMPLEXES OF SILVER, LEAD, CALCIUM WITH BISPHOSPHONIC LIGANDS

A.V. Galantsev^{1,2,@}, M. Haukka³, D.V. Drobot¹

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

²LLC "Skybiochem", Korolev, Moscow region 141090, Russia

³University of Eastern Finland (UEF), Joensuu 80130, Finland

@Автор для переписки, e-mail: galantsev88@gmail.com

It is interesting in chemical terms and promising in the applied production of new complexes of metals with bisphosphonic ligands with a popular set of consumer properties. To date, little has been studied chemistry of bisphosphonic acid complexes with the basic structure of 1-hydroxymethylene-bisphosphonic acid with a side chain containing 11 carbon atoms and ending with an amino group. The main objective is to obtain new bisphosphonates of s-, p-, d- and f-elements, their characterization by a complex of physical and chemical research methods (NMR and IR spectrometry, RSA, DTA, optical microscopy, laser diffraction) and to identify new applications of bisphosphonic acids and their salts. In the course of the work, complexes of Ag, Pb, Ca, with 1-hydroxymethylene-bisphosphonic acid ($H_2N(CH_2)_x C(OH)(H_2PO_3)_2$) and its derivatives, the side chain ends with an amino group, its length is 11 carbon atoms. Crystal structures of metal-bisphosphonate complexes with the general formula $H_2N(CH_2)_{10}C(OH)(HPO_3)_x M$ ($M = Ag, Pb, Ca$) were determined. The complexes were characterized by IR spectroscopy and ^{31}P solid-state NMR spectroscopy, RSA. The areas of practical use of the complexes are outlined. It is shown, by the example of wastewater in Kuopio, Finland, that bisphosphonic acids can be used for wastewater treatment of enterprises from heavy metals ($M = Pb, Zn, Cd$, etc.).

Keywords: bisphosphonate ligands, synthesis, complexes with metals, 11-amino-1-hydroxyundecylene-1,1-bisphosphonic acid, waste water treatment.

КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА, СВИНЦА, КАЛЬЦИЯ С БИСФОСФОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.В. Галанцев^{1,2,@}, М. Хаукка³, Д.В. Дробот¹

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

²ООО "Скайбиохим", г. Королёв, Московская область 141090, Россия

³Университет Восточной Финляндии (UEF), Йёнсуу 80130, Финляндия

@Corresponding author e-mail: galantsev88@gmail.com

Представляется интересным в химическом плане и перспективным – в прикладном получении новых комплексов металлов с бисфосфоновыми лигандами, обладающих востребованным комплексом потребительских свойств. К настоящему времени мало изучена химия комплексов бисфосфоновых кислот, имеющих базовую структуру 1-гидроксиметилена-бисфосфоновой кислоты с боковой цепью, содержащей 11 атомов углерода

и оканчивающейся аминогруппой. Основной задачей является получение новых бисфосфонатов *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов, их характеристика физико-химическими методами (ЯМР- и ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, дифференциальный термический анализ, оптическая микроскопия, лазерная дифракция) и выявление новых областей применения бисфосфоновых кислот и их солей. В ходе работы получены комплексы Ag, Pb, Ca, с 1-гидроксиметилен-бисфосфоновой кислотой ($H_2N(CH_2)_x C(OH)(H_2PO_3)_2$) и ее производными, боковая цепочка оканчивается аминогруппой, а длина составляет 11 атомов углерода. Определены кристаллические структуры комплексов состава $H_2N(CH_2)_{10}C(OH)(HPO_3)_x M$ ($M = Ag, Pb, Ca$). Комплексы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, твердофазной ^{31}P -ЯМР-спектроскопии, проведен рентгеноструктурный анализ образцов. Намечены области практического применения полученных комплексов. На примере сточных вод в г. Куопио, Финляндия, показано, что бисфосфоновые кислоты можно применять для очистки сточных вод предприятий от тяжелых металлов ($M=Pb, Zn, Cd$ и др.).

Ключевые слова: синтез, бисфосфонатные лиганды, комплексы с металлами, 11-амино-1-гидроксидецилиден-1,1-бисфосфоновая кислота, очистка сточных вод.

In 1865 the first synthesis of bisphosphonates was carried out in Germany [1], whose biological characteristics were first studied more than 40 years ago [2]. These compounds, characterized by two P–C bonds connected to a carbon atom, thus form geminal compounds with a structure containing P–C–P bonds. Bisphosphonates are analogs of inorganic pyrophosphates, widely distributed in nature [3, 4]. Bisphosphonic acids can be obtained at different ways, using such methods as Burthorn's reaction, Witting-Horner reaction, Abdu reaction, etc. [5–7]. Solid metal-phosphonate complexes are usually obtained at elevated temperature [8–10]. Small changes in the structure of bisphosphonates can lead to significant changes in their physicochemical, biological, medical and toxicological characteristics. Chemistry of metal phosphonates is of interest in connection with the prospect of their use in catalysis, ion exchange, biotechnology, in the production of optically active and magnetic materials [11–14].

The purpose of this work is the development new methods of synthesis, determination of composition, structure and identification of potential applications of $H_2N(CH_2)_{10}C(OH)(HPO_3)_x M$ ($M = Ag, Pb, Ca$) complexes.

Experimental

The raw materials are bisphosphonate ligand, 11-amino-1-hydroxyundecylidene-1,1-bisphosphonic acid – $H_2N(CH_2)_{10}C(OH)(H_2PO_3)_2$ and metal nitrates.

Synthesis of 11-amino-1-hydroxyundecylidene-1,1-bisphosphonic acid. A mixture of 11-amino-undecylenic acid (157 g), phosphorous acid (64 g) and methane sulfonic acid (375 ml) was heated to 65 °C with gradual addition of PCl_3 (140 ml) for 20 min. The mixture was hold at 65 °C for 48 h, and then cooled to 0 °C with vigorous stirring. The obtained precipitate was filtered off in

a yield of 270 g (83%) in the form of a white crystalline powder. 1H NMR (D_2O , 500 MHz, δ , ppm): 2.52 (t, 2H, $3J_{HH} = 7.0$), 1.81 (m, 2H), 1.49 (m, 2H), 1.36 (m, 2H), 1.29–1.18 (m, 14H); ^{31}P NMR (D_2O , 202 MHz, δ , ppm): 20.4. Found, %: C – 37.86; H – 7.77; N – 3.92; O – 32.07; P – 17.65. Calculated, %: C – 38.04; H – 7.84; N – 4.03; O – 32.25; P – 17.84.

The substance is insoluble in acetone, chloroform, limitedly soluble in water, ethanol and hexane, and is highly soluble in strongly acidic and strongly alkaline solutions.

Synthesis of metal complexes. Synthesis was carried out by two methods: autoclave and reflux condensation. In both cases, the reagents were mixed in a molar ratio of 1: 1. The synthesis was carried out for 24 h to obtain solid crystalline powders, which were filtered off and dried. NMR of the resulting compounds was carried out on a Bruker AMX400 NMR spectrometer. To establish the structure parameters, XRD were used (Bruker AXS-D8 Advance Powder Diffractometer, CuK_α radiation and three-circle Bruker AXS diffractometer, MoK_α radiation).

Synthesis of complex I ($M = Ag$). A solution of bisphosphonic acid 0.347 g (1 mmol) and 0.17 g (1 mmol) of silver nitrate in 50 ml of water was heated under reflux for 24 h. The precipitate formed (a colorless crystalline powder) was filtered off, washed and dried. Similarly, 0.347 g (1 mmol) of Lime was mixed with 0.21 g (1 mmol) of lead nitrate, diluted with water and refluxed for 24 h. The resulting precipitate (white crystalline powder) was filtered, washed and dried.

Similarly, synthesis was carried out with nitrates of lead (II) and calcium (III).

Results and Discussion

The structure of the obtained complexes are presented in Fig. 1–3.

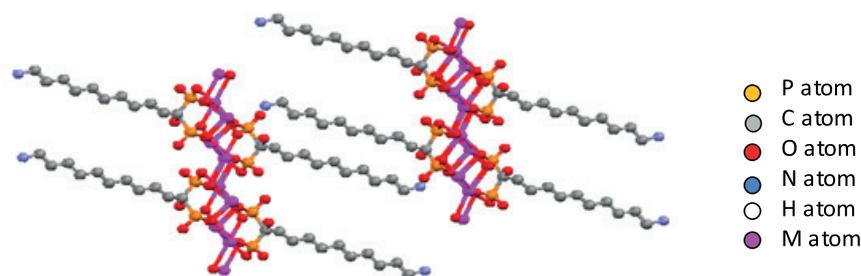


Fig. 1. The structure of complex **I**

d, Å: Ag1-O1 2.229(7), Ag2-O4 2.217(3), P1-O1 1.462(2), P2-O4 1.525(9), P1-C1 1.851(9), P2-C1 1.834(8)
 ω , grad.: Ag1-O1-P1 114.4(3), Ag2-O4-P2 124.7(3), P1-C1-P2 115.7(6).

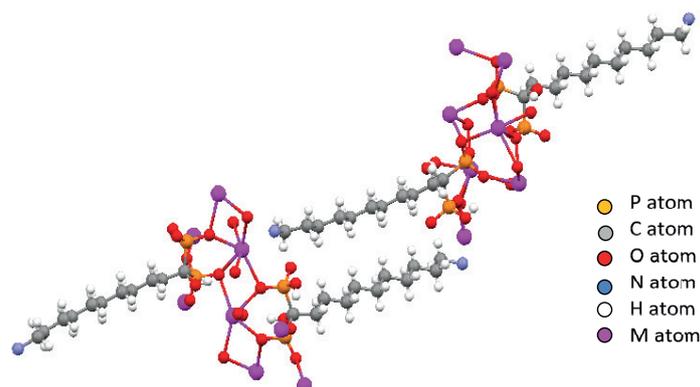


Fig. 2. The structure of complex **II**

d, Å: Pb1-O1 2.329(6), Pb1-O4 2.437(6), P1-O1 1.535(6), P1-O2 1.553(7), P1-C1 1.856(9), P2-O4 1.534(6),
 P2-O5 1.480(6), P2-C1 1.853(9)
 ω , grad.: O1-Pb1-O4 79.3(2), P1-O1-Pb1 137.6(4), P2-O4-Pb1 141.2(4).

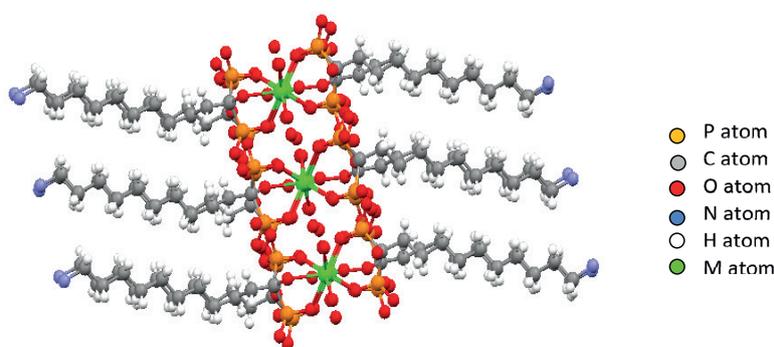


Fig. 3. The structure of complex **III**

d, Å: Ca1-O1 2.388(0), Ca1-O8 2.284(5), P1-O1 1.515(8), P3-O8 1.498(1), P1-C1 1.857(1), P3-C12 1.848(5)
 ω , grad.: O1-Ca1-O8 80.7(9), Ca1-O1-P1 121.6(0), Ca1-O8-P3 139.4(4).

Fig. 1 (M = Ag), 2 (M = Pb), 3 (M = Ca) is carried out using the Mercury program. The results of chemical analysis of compounds **I–III** are shown in Table 1. Crystallographic characteristics of compounds are presented in Table 2.

As can be seen from the presented data, complexes **I** and **II** are formed by the interaction of one ligand molecule with one metal ion. They are formed pillared layered two-dimensional structures: the initial chains are connected by hydrogen bonds. The complex of calcium (**III**) differs from complexes

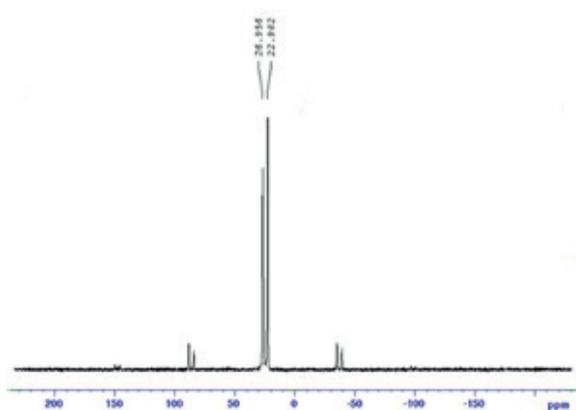
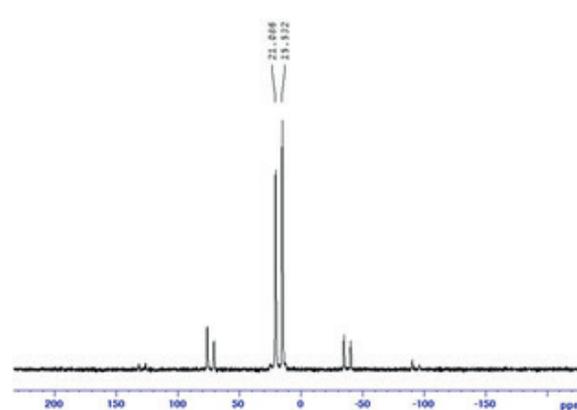
I and **II** in the structure of the chains: in this case one metal ion combines two ligand molecules. Compounds **I–III** have similar ^{31}P NMR spectra due to the protonation of one of the phosphonic groups. In Fig. 4 and 5 are ^{31}P NMR spectra of the compounds obtained. The ^{31}P NMR spectrum contains two main peaks at 22.982 and 26.956 ppm for compound **I**, and 15.532 and 21.086 ppm for compound **II**, corresponding to two phosphorus atoms with different coordination, due to the deprotonation of one of the phosphonic groups.

Table 1. Metal complexes with bisphosphonic acids

Number of complex	Formula	Chemical analysis
Complex I	$H_2N(CH_2)_{10}C(OH)(H_2P_2O_6)Ag_2$	Calculated, %: C – 23.55, H – 4.49, N – 2.50, O – 19.96, P – 11.04. Found, %: C – 23.4, H – 4.28, N – 2.62, O – 21.3, P – 11.5.
Complex II	$H_2N(CH_2)_{10}C(OH)(HPO_3)_2Pb$	Calculated, %: C – 23.91, H – 4.56, N – 2.54, O – 20.27, P – 11.22. Found, %: C – 23.8, H – 4.75, N – 2.46, O – 19.9, P – 11.5.
Complex III	$[H_2N(CH_2)_{10}C(OH)(H_3P_2O_6)]_2Ca$	Calculated, %: C – 36.07, H – 7.16, N – 3.82, O – 30.57, P – 16.91. Found, %: C – 35.2, H – 7.32, N – 3.58, O – 31.1, P – 16.6.

Table 2. Crystallographic data of complexes I, II and III

Parameters	I	II	III
Space group	P-1	P 21	P-1
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
$a, \text{Å}$	5.610(2)	5.1136(6)	10.2195(3)
$b, \text{Å}$	7.254(3)	7.6588(9)	17.3940(6)
$c, \text{Å}$	40.983(4)	41.9070(4)	20.7457(7)
α	90.416(11)	90.243(3)	102.1790(2)
β	91.499(11)	90.0000	91.8880(2)
γ	100.217(13)	90.0000	90.0310(2)
Crystal size, mm ³	0.16×0.18×0.10	0.20×0.16×0.16	0.18×0.20×0.16
$V, \text{Å}^3$	1640.67	1641.25	3602.65
R_1 и $wR_2, I > 2\sigma(I)$	0.0402 and 0.0902	0.0511 and 0.0944	0.0432 and 0.0862


 Fig. 4. ³¹P NMR spectrum of complex I.

 Fig. 5. ³¹P NMR spectrum of complex II.

IR spectra of samples I and II are presented in Fig. 6 and 7. Both samples have many similar absorption bands: 3202–3186 cm^{-1} and 2930–2943 cm^{-1} correspond to asymmetric and symmetric stretching vibrations of NH_2 groups, 2912–2921 cm^{-1} and 2849–2910 cm^{-1} correspond to asymmetric and symmetric valence vibrations of CH_2 groups, 2450–

2413 cm^{-1} is responsible for the valence vibration of PO–H group, 1638–1623 cm^{-1} correspond to deformation vibrations of NH_2 group, absorption bands in the interval 1160–1100 cm^{-1} correspond to stretching vibrations of phosphorus compounds with oxygen, also there are absorption bands of 550–541 cm^{-1} , characteristic of hydroxyl groups.

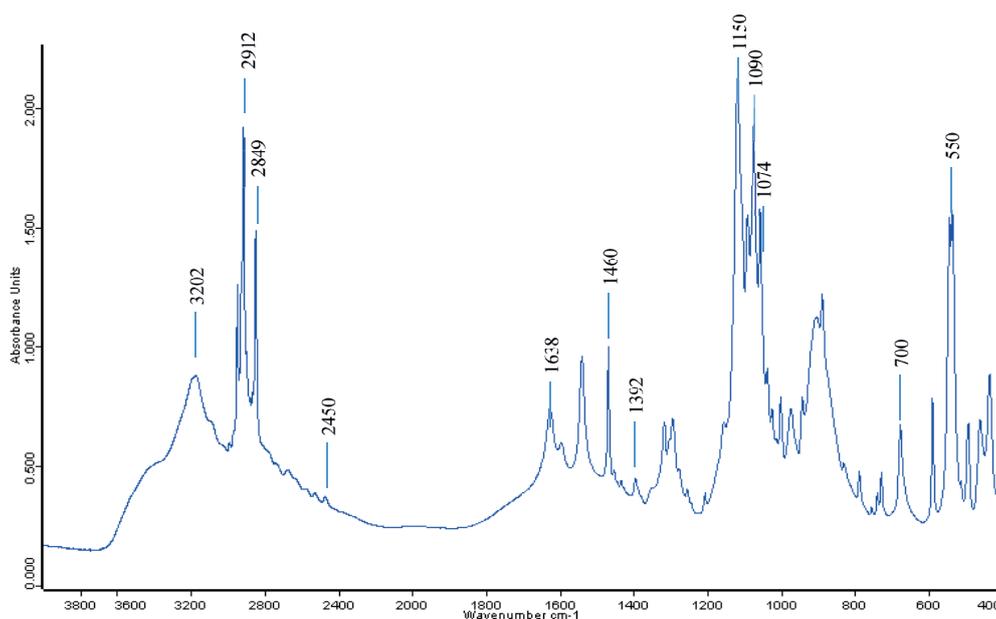


Fig. 6. IR spectrum of complex **I** (cm^{-1}):

$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ 3202; $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ 2930; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ 2912; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 2849; $\nu(\text{PO-H})$ 2450; $\delta(\text{NH}_2)$ 1638; $\nu(\text{C-N})$ 1460; $\nu(\text{C-O})$ 1392; $\nu(\text{P=O})$ 1150; $\nu(\text{P-O})$ 1090; $\nu(\text{C-C})$ 1074; $\nu(\text{C-P})$ 700; $\nu_{\text{def}}(\text{O-H})$ 550.

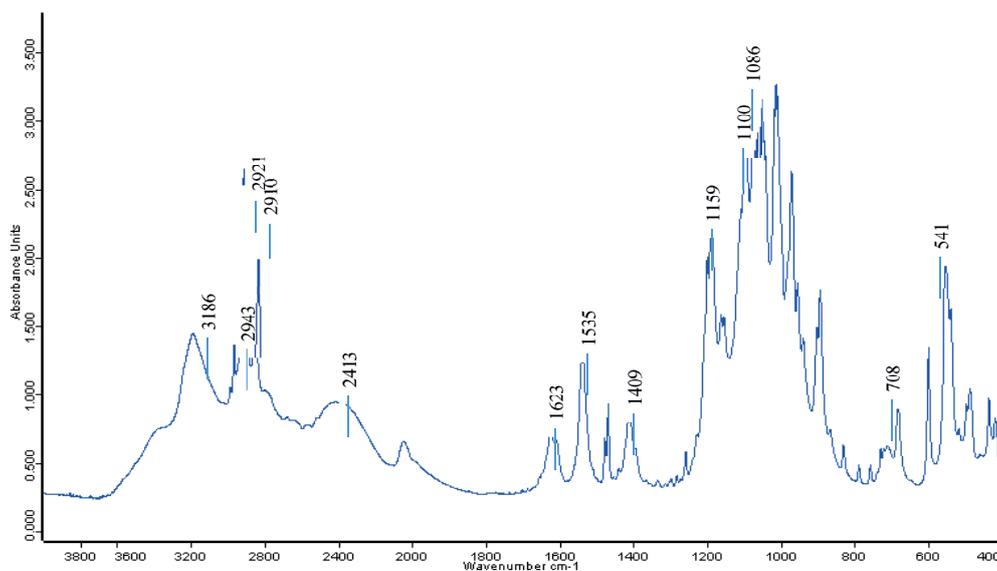


Fig. 7. IR-spectrum of complex **II** (cm^{-1}):

$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ 3186; $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ 2943; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ 2921; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 2910; $\nu(\text{PO-H})$ 2413; $\delta(\text{NH}_2)$ 1623; $\nu_{\text{def}}(\text{O-H})$ 1535; $\nu(\text{C-N})$ 1466; $\nu(\text{C-O})$ 1409; $\nu(\text{P=O})$ 1159; $\nu(\text{P-O})$ 1100; $\nu(\text{C-C})$ 1080; $\nu(\text{C-P})$ 708; $\nu_{\text{def}}(\text{O-H})$ 541.

Bisphosphonic acids have the ability to extract metal ions from solutions. In cooperation with the researcher of the Department of Inorganic Chemistry of the University of Eastern Finland in Kuopio, Yuko Vepsalainen, Lime's ability to extract heavy metal ions from solutions, cadmium, lead and zinc, and silver ions has been studied.

The concentration of metal ions in aqueous solutions at various pH values was determined by atomic absorption spectroscopy on ICAP 6300 DUO. Analysis

error less than 1%. After that, bisphosphonic acid was added to the salt solutions, allowed to react with the reagents, the precipitate was filtered off and the content of metal ions in solutions at different pH was determined by AAS on ICAP 6300 DUO. The concentration of all ions with the addition of bisphosphonic acid is maximum at pH 0–1. Then there is a sharp drop in the concentration of metal ions in the solution. In the pH range from 2 to 6, up to 95–99% of heavy metal ions can be recovered from solutions. The exact pH at which the extraction

of a particular metal ion from the solution is maximum depends on the ability of the bisphosphonic acid to create complex with a particular ion.

On the Fig. 8 shown the content of metal ions in solution at different pH values.

The data obtained suggest that bisphosphonate ligands can also be used to separate the accompanying

metal ions. Bisphosphonates are able to actively extract up to 95–99% of metal ions from solutions to a residual content of several ppm. The ability to reuse bisphosphonate ligands is also key. For example, 11-amino-1-hydroxyundecylidene-1,1-bisphosphonic acid can be used dozens of times to recover metal ions without reducing efficiency.

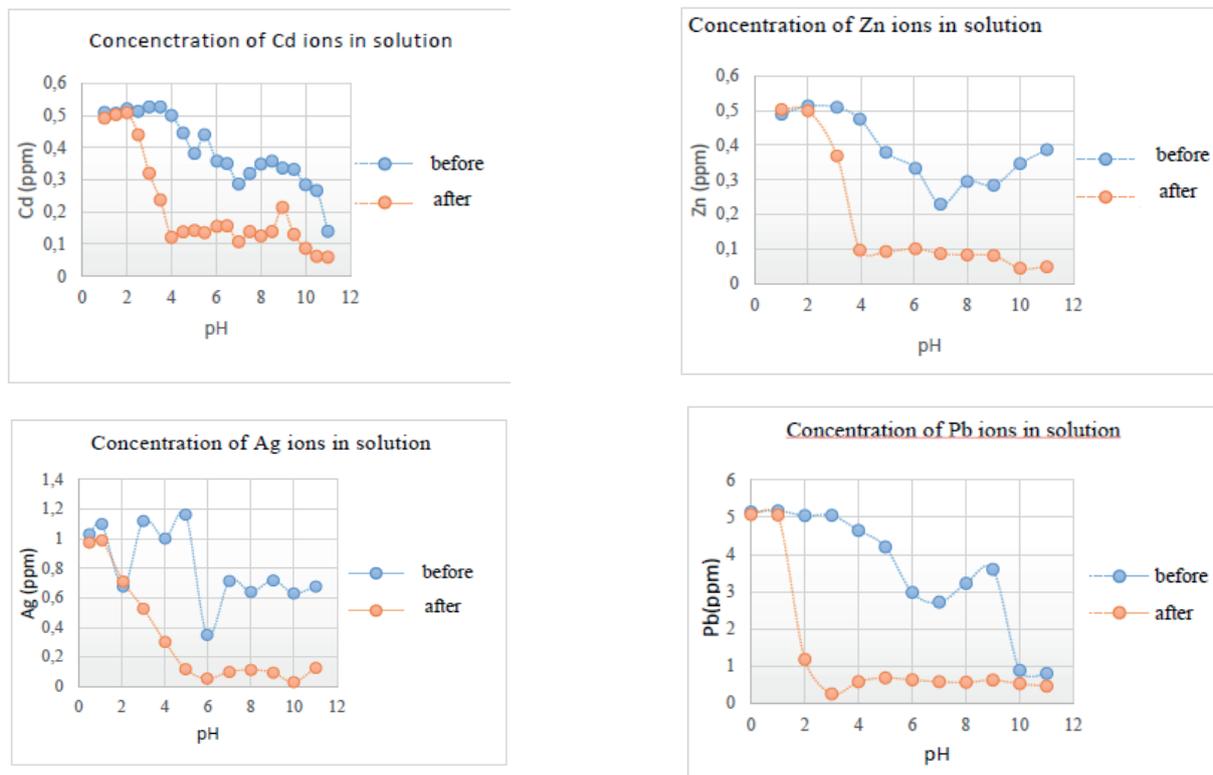


Fig. 8. Concentration of metal ions in solution from pH.

Conclusions

1. A method for the synthesis of metal complexes with bisphosphonate ligands consisting of heat treatment of solutions at 100 °C was developed and implemented;
2. Three new metal complexes with 11-amino-1-hydroxyundecylidene-1,1-bisphosphonic acid, M = Ag,

References:

1. Menshutkin M. Ueber die Einwirkung des Chloracetyls auf phosphorige Saure. *Ann. Chem. Pharm.* 1865; 133: 317-320.
2. Fleisch H., Russell R.G.G., Bisaz S., Casey P.A., Mühlbauer R.C. The influence of pyrophosphate analogues (diphosphonates) on the precipitation and dissolution of calcium phosphate *in vitro* and *in vivo*. *Calcif. Tissue Res.* 1968; 2:(Suppl): 10-10A.
3. Fleisch H.A., Neuman W.E. Mechanisms of calcification: Role of collagen, polyphosphates, and phosphatase. *Am. J. Physiol.* 1961; 200: 1296-1300.
4. Fleisch H.A., Bisaz S. Isolation from urine of pyrophosphate- α calcification inhibition. *Am. J. Physiol.* 1962; 203: 671-675.

Pb, Ca, were obtained, the crystal structures of these complexes were established.

3. It has been shown that this bisphosphonic acid binds easily to metal ions, which can be used in the industry for wastewater treatment from heavy metals, for example, lead, zinc, and calcium.

5. Jayswal A., Chudasama U. Synthesis and characterization of a new phase of zirconium phosphate for the separation of metal ions. *J. Iran. Chem. Soc.* 2007; 4(4): 510-515.
6. Mao G.Q., Guillou N., Nogues M., Cheetham A.K., Ferey G. Structure and magnetism of VSB-2, -3, and -4 or $Ni_4(O_3P-(CH_2)_n-PO_3)_2 \cdot (H_2O)_n$ ($n = 3, 2, 0$), the first ferromagnetic nickel(II) diphosphonates: Increase of dimensionality and multiple coordination changes during a quasi topotactic dehydration. *Chem. Mater.* 1999; 11: 2937-2947.
7. Sun Z.M., Prosvirin A.V., Zhao H.H., Mao J.G., Dunbar K.R. New type of single chain magnet based on spin canting in an antiferromagnetically coupled Co(II) chain. *J. Appl. Phys.* 2005; 97: 10B305.

8. Bourelly S., Liewellyn P.L., Serre C., Millanger F., Loiseau Th., Ferey G. Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotopic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47. *J. Am. Chem. Soc.* 2005; 127: 13519-13521.

9. Serre C., Ferey G. Hydrothermal synthesis, structure determination from powder data of a three-dimensional zirconium diphosphonate with an exceptionally high thermal stability: $Zr(O_3P-(CH_2)-PO_3)$ or MIL-57. *J. Mater. Chem.* 2002; 12(8): 2367-2369.

10. Zhang Z.C., Gao S., Zheng L.M. Cobalt diphosphonate with a new double chain structure exhibiting field-induced magnetic transition. *Dalton Trans.* 2007; 4681-4684.

11. Beutner R., Michael J., Schwenzer B., Scharnweber D. Biological nano-functionalization of

titanium-based biomaterial surfaces: A flexible toolbox. *JRS Interface.* 2010; 7: 93-105.

12. Benabdellah M., Dafali A., Hammouti B., Aouniti A., Rhomari M., Raada A., Senhaji O., Robin J. The role of phosphonate derivatives on the corrosion inhibition of steel in HCl media. *Chem. Eng. Commun.* 2007; 194: 1328-1341.

13. Tylor J.M., Mahmoudkhani A.H., Shimizu G.K.H. A tetrahedral organophosphonate as a linker for a microporous copper framework. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2007; 46: 795-798.

14. Mukherjee S., Huang C., Guerra F., Wang K., Oldfield E. Thermodynamics of bisphosphonates binding to human bone: A two-site model. *J. Am. Chem. Soc.* 2009; 131: 8374-8375.

About the authors:

Alexander V. Galantsev, Postgraduate 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); Deputy General Director of LLC “Skybiochem” (2, Mayakovsky St., microdistrict Yubileiny, Korolev, Moscow region, 141090, Russia). E-mail: galantsev88@gmail.com.

Matti O. Haukka, Professor, University of Eastern Finland (7, Yliopistokatu, Joensuu, 80130, Finland). E-mail: matti.o.haukka@jyu.fi.

Dmitry V. Drobot, D.Sc. (Chemistry), Professor, K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Dispersed 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.

Об авторах:

Галанцев Александр Владимирович, аспирант кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); заместитель генерального директора ООО «Скайбиохим» (141090, Россия, Московская обл., г. Королёв, мкрн. Юбилейный, ул. Маяковского, 2). E-mail: galantsev88@gmail.com.

Хаукса Матти, профессор Университета Восточной Финляндии (80130, Финляндия, г. Йёнсуу, Yliopistokatu 7). E-mail: matti.o.haukka@jyu.fi.

Дробот Дмитрий Васильевич, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова, Институт 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.

For citation: Galantsev A.V., Haukka M., Drobot D.V. Complexes of silver, lead, calcium with bisphosphonic ligands. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies.* 2018; 13(5): 23–29. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-23-29

Для цитирования: Galantsev A.V., Haukka M., Drobot D.V. Complexes of silver, lead, calcium with bisphosphonic ligands // *Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies.* 2018. Т. 13. № 5. С. 23-29. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-23-29

**ДИОКСИДЫ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ
ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Y, Sc, Er):
НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА**

Е.Е. Никишина[@], Е.Н. Лебедева, Д.В. Дробот

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

[@]Автор для переписки, e-mail: nikishina@mirea.ru

В статье представлен разработанный метод синтеза диоксидов циркония и гафния, легированных редкоземельными элементами (иттрием, эрбием и скандием), с использованием в качестве предшественников индивидуальных и биметаллических маловодных гидроксидов (МВГ) циркония и/или гафния общего состава $Zr_xHf_{1-x}(OH)_{3+1}O_{0.5+1.5} \cdot 0.9 \div 2.9H_2O$, $0 \leq x \leq 1$, а также ацетатов редкоземельных элементов. В свою очередь, МВГ циркония и/или гафния получали гетерофазным взаимодействием оксихлоридов металлов с концентрированным раствором аммиака. Изучены физико-химические свойства маловодных гидроксидов. Показано, что при нагревании до температуры 1200 °С в случае термолитического разложения индивидуальных МВГ образуются моноклинные модификации соответствующих диоксидов, а при термолитическом разложении биметаллического МВГ – твердые растворы замещения состава $Zr_xHf_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) моноклинной модификации. Установлена последовательность стадий термического разложения ацетатов иттрия, скандия и эрбия с образованием оксидов. Получены диоксиды циркония и гафния, стабилизированные оксидами редкоземельных элементов, следующих составов: $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$, $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$, $Y_2O_3 \cdot 20ZrO_2$, $Y_2O_3 \cdot 4HfO_2$, $Y_2O_3 \cdot 6HfO_2$, $Y_2O_3 \cdot 9HfO_2$, $Y_2O_3 \cdot 18HfO_2$, $Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$, $Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$, $Sc_2O_3 \cdot 10ZrO_2$, $Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$. Для каждой фазы рассчитаны параметры элементарной решетки. Установлено, что при стабилизации диоксида циркония оксидом иттрия образуются твердые растворы внедрения на основе ZrO_2 тетрагональной модификации (в случае состава $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ – кубической модификации), оксидом эрбия – твердые растворы внедрения на основе диоксида циркония кубической модификации; оксидом скандия – твердые растворы на основе диоксида циркония тетрагональной модификации. В статье представлены результаты измерения электропроводности.

Ключевые слова: цирконий, гафний, редкоземельные элементы, маловодный гидроксид, сорбция, легирование, термическое разложение.

**ZIRCONIUM AND HAFNIUM DIOXIDES DOPED BY OXIDES
OF YTTRIUM, SCANDIUM AND ERBIUM:
NEW METHODS OF SYNTHESIS AND PROPERTIES**

Е.Е. Nikishina[@], Е.Н. Lebedeva, D.V. Drobot

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

[@]Corresponding author e-mail: nikishina@mirea.ru

The results of elaborating a method for the synthesis of zirconia and hafnia doped by rare earths (yttrium, erbium and scandium) by using low-hydrated hydroxides of zirconium and hafnium as precursors are reported. The low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides were prepared using the heterophase reaction. The physicochemical properties (including sorption properties) of low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides $Zr_xHf_{1-x}(OH)_{3+1.5} \cdot 0.9 \div 2.9H_2O$ were studied. The scheme of thermal decomposition of low-hydrated hydroxides in air was determined. The sorption properties of the low-hydrated hafnium hydroxide are less pronounced owing to the lower amount of sorption centers, in this case, hydroxo and aqua groups. The sequence of stages of thermal decomposition of rare earth acetates was elucidated. Single-phase zirconia and hafnia doped by rare earths (yttrium, erbium and scandium) were obtained. The parameters of the elementary lattice were calculated for each phase. It was established that the stabilization of zirconium dioxide with yttria leads to the formation of interstitial solid solutions based on tetragonal zirconia (in the case of the composition $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ – cubic modification), with erbium oxide – interstitial solid solutions based on cubic zirconia; with scandium oxide – solid solutions based on tetragonal zirconia. The article presents the results of measuring electrical conductivity.

Keywords: zirconium, hafnium, rare-earths, low-hydrated hydroxide, sorption, doping, thermal decomposition.

Введение

Легирование диоксидов циркония и гафния оксидами редкоземельных элементов приводит к стабилизации тетрагональной или кубической структур диоксидов при комнатной температуре. Введение оксидов элементов со степенью окисления (+3) создает вакансии в подрешетке кислорода, обуславливает его подвижность и высокую ионную проводимость получаемых оксидных материалов [1, 2]. Учитывая это обстоятельство, а также возможность управления полиморфными переходами путем добавления тех или иных допантов, могут быть получены стабилизированные диоксиды циркония и гафния, которые находят применение в производстве твердых электролитов, термобарьерных покрытий, новых подзатворных диэлектриков, для иммобилизации радиоактивных отходов [3–8].

В настоящей статье представлен разработанный метод синтеза диоксидов циркония и гафния, легированных редкоземельными элементами (иттрием, эрбием и скандием) с использованием маловодных гидроксидов (МВГ) циркония и гафния состава $Zr_xHf_{1-x}(OH)_{3+1.5} \cdot 0.9 \div 2.9H_2O$, $0 \leq x \leq 1$, в качестве предшественников.

Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений использовали индивидуальные и биметаллические маловодные гидроксиды циркония и/или гафния состава $Zr_xHf_{1-x}(OH)_{3+1.5} \cdot 0.9 \div 2.9H_2O$, $0 \leq x \leq 1$, и ацетаты редкоземельных элементов (иттрия, эрбия и скандия). Для синтеза моно- и биметаллических маловодных гидроксидов (МВГ) циркония и/или гафния использовали индивидуальные оксихлориды циркония (квалификации «ч», ТУ 6-09-3677-74, АО «Реахим») и гафния (квалификации «ч», ТУ 6-09-03-

352-78, «Рустхим»). Биметаллические оксихлориды синтезировали смешением растворов индивидуальных солей циркония и гафния ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$) в требуемом соотношении компонентов в пересчете на оксиды ($HfO_2 : ZrO_2 = 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70, \% \text{ масс.}$). Раствор выпаривали до получения кристаллогидратов биметаллических оксихлоридов циркония и гафния. Маловодные гидроксиды получали гетерофазным взаимодействием индивидуальных или биметаллических оксихлоридов циркония и/или гафния с концентрированным раствором аммиака (квалификации «осч», ГОСТ 24147-80, «Химмед»). Результаты исследования физико-химических свойств синтезированных моно- и биметаллических маловодных гидроксидов циркония и/или гафния и продуктов их термолитиза рассмотрены ранее в работах [9, 10].

Содержание диоксидов циркония и гафния в маловодных гидроксиде определяли гравиметрическим методом при прокаливании гидроксида до диоксида состава $Zr_xHf_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) при температуре $\sim 900^\circ C$. С увеличением содержания диоксида гафния в исходных оксихлоридах росло суммарное содержание диоксидов циркония и гафния в биметаллических маловодных гидроксиде (табл. 1). В индивидуальных МВГ содержание ZrO_2 составило 66.7% масс., HfO_2 – 83.0% масс. Содержание хлорид-ионов определяли аргентометрическим титрованием по методу Фольгарда [11]. Во всех образцах маловодных гидроксидов оно составило менее 0.05% масс.

Выбор ацетатов иттрия, эрбия и скандия обусловлен хорошей растворимостью солей в воде и продиктован легкостью удаления из шихты легколетучих продуктов в виде CO и CO_2 [12]. Ацетаты редкоземельных элементов получали растворением соответствующего оксида (квалификация «ч», ТУ 48-4-191-72, ООО «Ланхит») в ледяной уксусной кислоте (квалификации «хч», ГОСТ 61-75, «Химмед») по реакции:



Таблица 1. Результаты гравиметрического анализа биметаллических маловодных гидроксидов циркония и гафния

Содержание Zr и Hf в исходных оксихлоридах в пересчете на оксиды, % масс.		Среднее содержание суммы диоксидов $\Sigma(ZrO_2 + HfO_2)$ в маловодном гидроксиде, % масс.
ZrO ₂	HfO ₂	
70	30	77.6
50	50	78.5
30	70	81.0

Полученный раствор упаривали до насыщения и кристаллизации ацетата. Для очистки соли от избытка кислоты ацетаты дважды перекристаллизовывали из водного раствора. Полученные ацетаты отделяли от маточного раствора фильтрованием и высушивали на воздухе до постоянной массы. Ацетат иттрия выделяли в виде кристаллогидрата состава $Y(CH_3COO)_3 \cdot 3.5H_2O$, а ацетаты эрбия и скандия – в виде кристаллогидратов $M(CH_3COO)_3 \cdot 3H_2O$ ($M = Er, Sc$).

Синтез стабилизированных диоксидов циркония и гафния выполняли следующим образом: к маловодному гидроксиду приливали раствор ацетата иттрия, эрбия или скандия определенной концентрации и помещали реакционную смесь в вибрационный аппарат для перемешивания. По истечении 20–25 ч суспензию выпаривали до сухого состояния.

Оценку сорбционных свойств индивидуальных и биметаллических МВГ циркония и/или гафния проводили в статических условиях при комнатной температуре с использованием водного раствора ацетата иттрия по следующей методике. К навескам маловодных гидроксидов массой 0.4 г каждая, помещенным в пробирки с притертыми пробками, добавляли по 8.0 мл водного раствора ацетата иттрия различных (от 0.042 до 0.231 моль/л) концентраций. Заполненные пробирки встряхивали на вибрационном аппарате АБУ-6С от 20 до 160 мин с интервалом 20 мин. После отстаивания растворов отбирали пробы и определяли концентрацию иттрия в маточном растворе методом комплексонометрического титрования с использованием трилона Б с концентрацией 0.05 моль/л до перехода винно-красной окраски в желтую [11].

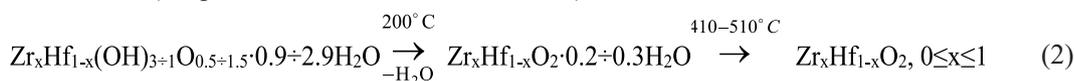
Отжиг образцов проводили в камерной электропечи сопротивления ТК-12.1250.Н.1Ф с автоматическим регулятором температуры «Термоматик-Н» (производитель ООО «Термокерамика-ЧГ», Россия). Погрешность автоматического регулирования при номинальной температуре ± 1 °С. Дифференциально-термический анализ (ДТА-ДТГ) образцов выполняли на дериватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; MOM, Венгрия). Навески образцов составляли 60–100 мг (погрешность взвешивания ± 0.4 мг).

Температуру измеряли термопарой платина-платинородий с погрешностью ± 5 °С в интервале температур от 20 до 1400 °С, скорость нагрева составляла 10 град./мин. В качестве эталона брали оксид алюминия ($\alpha-Al_2O_3$). Идентификацию конечных и промежуточных продуктов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XDR 600 (излучение CuK_{α} , вращение образца, непрерывный (1 град./мин), пошаговый (шаг сканирования – 0.02°, экспозиция – 10 с) режимы в интервале углов $2\theta = 10^\circ-80^\circ$). При идентификации фаз использовали картотеку ICDD–JCPDS. Измерение электропроводности проводили с помощью измерителя иммитанса Agilent 4284A 20-1MHz методом импедансной спектроскопии. Порошки прессовали в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1-2 мм, обжигали в печи при 900 °С с последующим нанесением вжигаемых электродов на основе платиновой пасты. Далее таблетки вновь подвергали термообработке при 700 °С для удаления органической составляющей пасты. С помощью измерителя иммитанса определяли зависимость активного сопротивления от реактивного в диапазоне частот от 20 Гц до 1 МГц.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ продуктов термической обработки индивидуальных и биметаллических МВГ циркония и/или гафния показал, что в случае термолитиза индивидуальных МВГ наблюдается образование моноклинных модификаций диоксидов циркония (при 410 ± 5 °С) и гафния (при 510 ± 5 °С). В случае термолитиза биметаллического МВГ образуются твердые растворы замещения состава $Zr_xHf_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) моноклинной модификации. Вплоть до 1400 °С других модификаций, кроме моноклинной, у моно- и биметаллических диоксидов циркония и/или гафния не обнаружено.

Использование методов ДТА-ДТГ и РФА позволило предложить схему термического разложения индивидуальных и биметаллических маловодных гидроксидов циркония и/или гафния:



На рис. 1 приведена термогравитограмма ацетата иттрия. Наблюдаемые эндотермические эффекты (~85 °С, ~125 °С) отвечают процессу ступенчатой дегидратации с образованием безводного ацетата, который затем разлагается с образованием карбоната $Y_2(CO_3)_3$ (эндо-эффект при ~335 °С) и выделением газообразных продуктов – CH_3COCH_3 , CO и CO_2

(экзо-эффект при 335–410 °С). Дальнейшее увеличение температуры привело к образованию оксида иттрия Y_2O_3 (экзо-эффект при ~605 °С).

Аналогичным образом ведут себя при нагревании ацетаты эрбия и скандия: отличаются лишь температуры образования оксидов (510 °С – в случае Er_2O_3 , 520 °С – в случае Sc_2O_3).

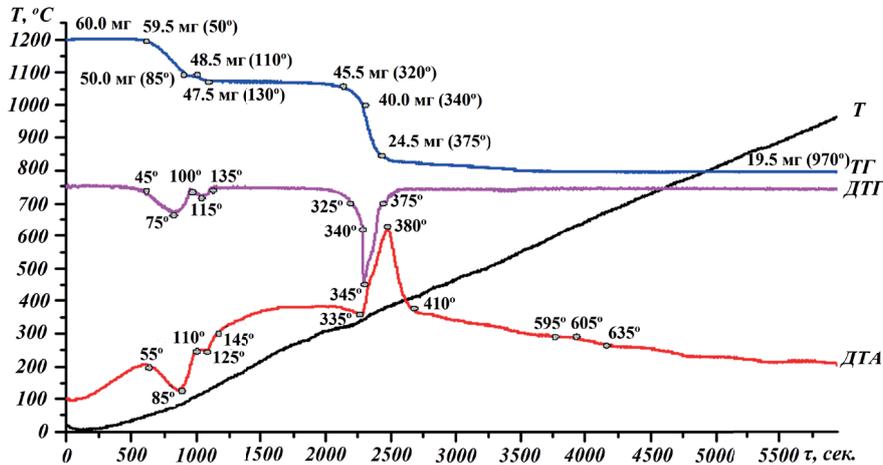
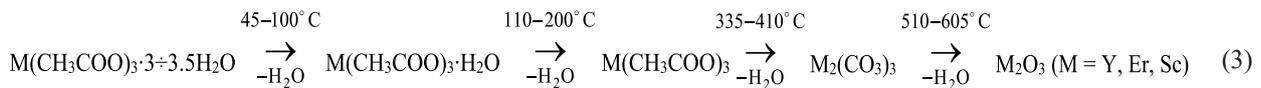


Рис. 1. Термогравитограмма ацетата иттрия.

Использование методов ДТА-ДТТ и РФА позволило предложить общую схему термического разложения ацетатов:



Маловодные гидроксиды циркония и гафния относятся к классу оксигидратов, у которых в качестве сорбционных центров выступают аквагруппы, концевые ОН-группы, мостиковые «оловые» и оксо-связи. Поэтому данный класс соединений пригоден для использования в качестве сорбента при синтезе сложноксидных фаз [11, 12].

С использованием сорбционных свойств маловодных гидроксидов циркония и/или гафния синтезированы следующие составы – $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ (Y_2O_3 – 31.4% мол.); $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$ (Y_2O_3 – 10.3% мол.); $Y_2O_3 \cdot 20ZrO_2$ (Y_2O_3 – 8.4% мол.); $Y_2O_3 \cdot 4HfO_2$ (Y_2O_3 – 21% мол.); $Y_2O_3 \cdot 6HfO_2$ (Y_2O_3 – 15% мол.); $Y_2O_3 \cdot 9HfO_2$ (Y_2O_3 – 10.6% мол.); $Y_2O_3 \cdot 18HfO_2$ (Y_2O_3 – 5% мол.); $Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$ (Er_2O_3 – 10.3% мол.); $Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$ (Er_2O_3 – 8.1% мол.); $Sc_2O_3 \cdot 10ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 10.1% мол.); $Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 7.9% мол.).

На рис. 2 представлены результаты дифференциально-термического анализа шихты составов $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ (рис. 2-1), $Y_2O_3 \cdot 9HfO_2$ (рис. 2-2), $Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$ (рис. 2-3) и $Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$ (рис. 2-4).

Размытые эндоэффекты на кривых ДТА (50–200 °С) отвечают процессу дегидратации (рис. 2). Процесс разложения органической части и выделения газообразных продуктов в виде CO и CO_2 характеризуется экзотермическим эффектом при 315–385 °С).

Далее полученную шихту подвергали термической обработке при 700 и 900 °С в течение 24 ч. Полученные продукты исследовали методом рентгенофазового анализа. РФА показал, что при стабилизации диоксида циркония оксидом иттрия уже при 700 °С образуются:

- твердые растворы внедрения на основе диоксида циркония тетрагональной модификации (в случае состава $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ – кубической модификации);
- оксидом эрбия ($Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$ и $Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$) – твердые растворы внедрения на основе диоксида циркония кубической модификации;
- оксидом скандия ($Sc_2O_3 \cdot 10ZrO_2$ и $Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$) – твердые растворы на основе диоксида циркония тетрагональной модификации.

Установлено, что в случае стабилизации диоксида гафния оксидом иттрия, независимо от допанта, образовался твердый раствор внедрения на основе диоксида гафния кубической модификации.

На рис. 3 представлены дифрактограммы некоторых синтезированных составов. Для каждого синтезированного состава рассчитаны параметры решетки (табл. 2). Пик при угле $2\theta = 29.29$ на дифрактограмме образца $Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$ идентифицировать не удалось. Полученные данные хорошо согласуются с эталонными для образцов диоксида циркония кубической и тетрагональной модификаций.

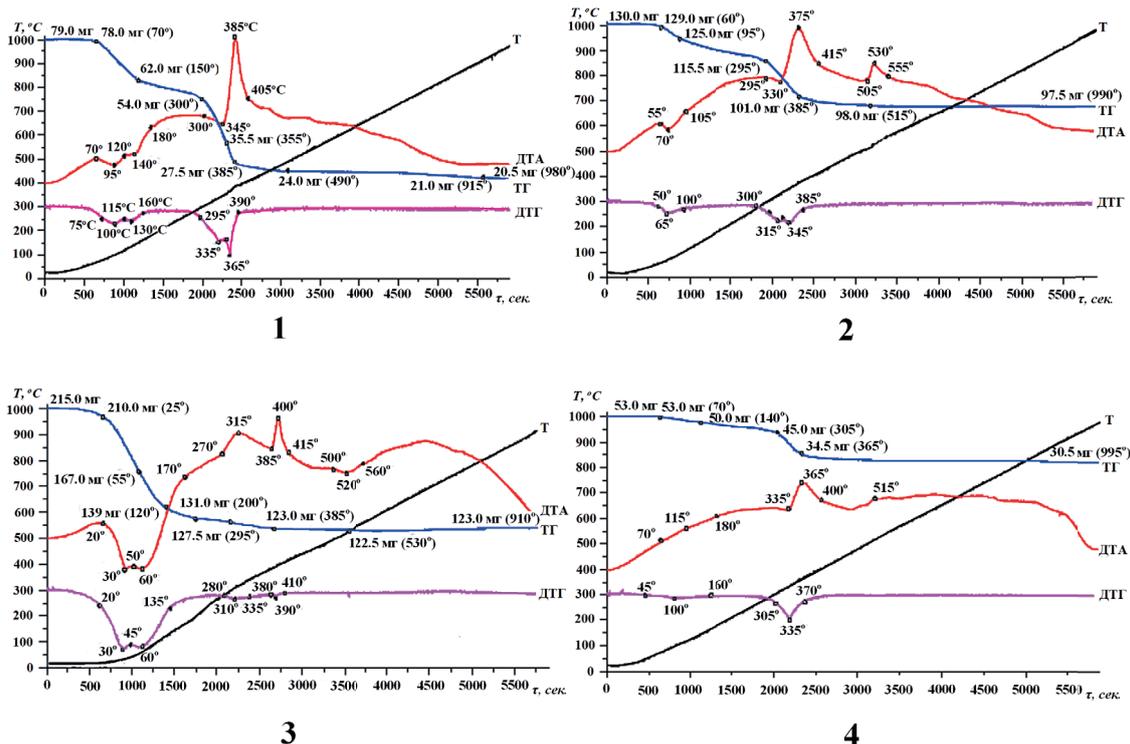


Рис. 2. Термогравитометрии: 1 – $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ (Y_2O_3 – 31.4% мол.); 2 – $Y_2O_3 \cdot 9HfO_2$ (Y_2O_3 – 10.6% мол.); 3 – $Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$ (Er_2O_3 – 8.1% мол.); 4 – $Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 7.9% мол.).

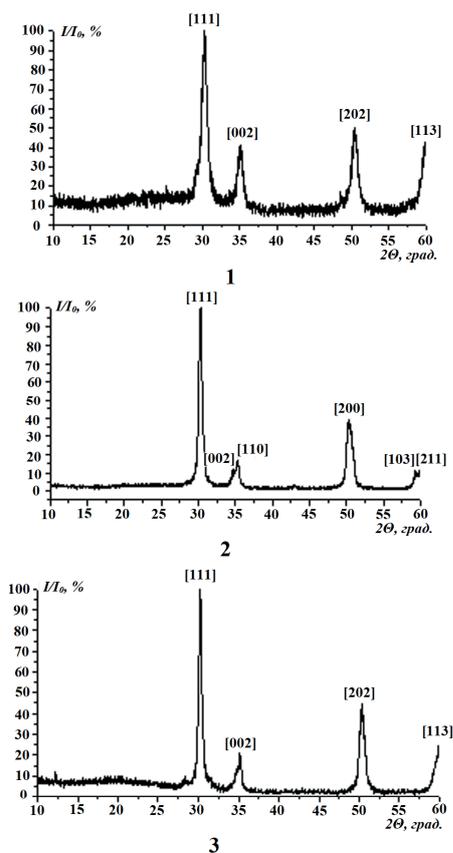


Рис. 3. Дифрактограммы некоторых составов после термической обработки при 700 °С в течение 24 ч:
1 – $Y_2O_3 \cdot 6HfO_2$ (кубическая модификация);
2 – $Y_2O_3 \cdot 20ZrO_2$ (тетрагональная модификация);
3 – $Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$ (кубическая модификация).

Выполнено исследование дисперсии импеданса при частоте 1 МГц для состава $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$, предварительно отожженного при 1220 °С (рис. 4), и по тангенсам угла наклона зависимостей рассчитана энергия активации. Она составила: энергия активации объема зерен – 1.0 эВ, энергия активации границ зерен – 1.17 эВ. Такие значения энергии активации говорят о том, что полученный материал является типичным твердым кислородпроводящим электро-

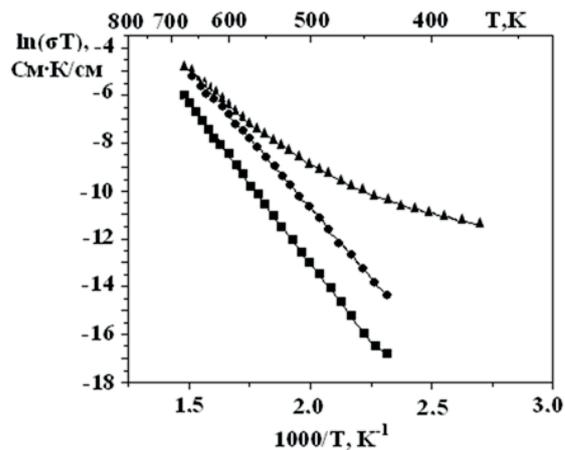


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости при частоте 1 МГц образца состава $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$, отожженного при 1200 °С:
▲ - общая проводимость,
● - проводимость объема зерен,
■ - проводимость границ зерен.

Таблица 2. Значения параметров решетки синтезированных образцов

Фаза	Модификация	Параметры решетки, нм	Эталонные значения
$Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ (Y_2O_3 – 31.4% мол.)	кубическая	$a = 0.514 \pm 0.001$	Данные ICDD-JCPDS, № 89-9069, для кубического ZrO_2 : $a = 0.513$ нм
$Y_2O_3 \cdot 4HfO_2$ (Y_2O_3 – 21% мол.)		$a = 0.512 \pm 0.002$	
$Y_2O_3 \cdot 6HfO_2$ (Y_2O_3 – 15% мол.)		$a = 0.513 \pm 0.002$	
$Y_2O_3 \cdot 9HfO_2$ (Y_2O_3 – 10.6% мол.)		$a = 0.512 \pm 0.001$	
$Y_2O_3 \cdot 18HfO_2$ (Y_2O_3 – 5% мол.)		$a = 0.511 \pm 0.001$	
$Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$ (Er_2O_3 – 8.1% мол.)		$a = 0.512 \pm 0.001$	
$Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$ (Er_2O_3 – 10.3% мол.)		$a = 0.518 \pm 0.002$	
$Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$ (Y_2O_3 – 10.3% мол.)	тетрагональная	$a = 0.364 \pm 0.001$; $c = 0.513 \pm 0.002$	Данные ICDD-JCPDS, № 88-1007, для тетрагонального ZrO_2 : $a = 0.360$ нм, $c = 0.515$ нм
$Y_2O_3 \cdot 20ZrO_2$ (Y_2O_3 – 8.4% мол.)		$a = 0.363 \pm 0.001$; $c = 0.515 \pm 0.002$	
$Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 7.9% мол.)		$a = 0.360 \pm 0.001$; $c = 0.515 \pm 0.002$	
$Sc_2O_3 \cdot 10ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 10.1% мол.)		$a = 0.356 \pm 0.002$; $c = 0.517 \pm 0.002$	

литом, проявляющим ионную проводимость. Различия в энергии активации объема зерен и энергии активации по границам зерен показывают, что образец является поликристаллическим. Нелинейная зависимость энергии активации при частоте 1 МГц свидетельствует о наличии релаксационных процессов, которые проходят на границе зерен и связаны с поляризацией.

Максимальная удельная электропроводность при частоте 1 МГц и температуре 400 °С составляет $0.24 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что является характерным значением для данного класса ионных проводников.

Выводы

Гетерофазным методом синтезированы индивидуальные и биметаллические маловодные гидроксиды циркония и/или гафния состава $Zr_xHf_{1-x}(OH)_{3+1}O_{0.5+1.5} \cdot 0.9 \div 2.9H_2O$. Предложена схема их разложения на воздухе при нагревании до температуры 1200 °С и показано, что в случае термолиза индивидуальных МВГ циркония и гафния образуются моноклинные модификации соответствующих диоксидов, а при термолизе биметаллического МВГ – твердые растворы замещения состава $Zr_xHf_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) моноклинной модификации. Установлена последовательность стадий термического разложения ацетатов иттрия, скандия и эрбия с образованием оксидов.

Получены однофазные образцы стабилизированных диоксидов циркония и гафния составов:

Список литературы:

1. Simoncic P., Navrotsky A. Systematics of phase transition and mixing energetics in rare earth, yttrium, and scandium stabilized zirconia and hafnia // *J. Amer. Cer. Soc.* 2007. V. 90. № 7. P. 2143–2150.

$Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ (Y_2O_3 – 31.4% мол.); $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$ (Y_2O_3 – 10.3% мол.); $Y_2O_3 \cdot 20ZrO_2$ (Y_2O_3 – 8.4% мол.); $Y_2O_3 \cdot 4HfO_2$ (Y_2O_3 – 21% мол.); $Y_2O_3 \cdot 6HfO_2$ (Y_2O_3 – 15% мол.); $Y_2O_3 \cdot 9HfO_2$ (Y_2O_3 – 10.6% мол.); $Y_2O_3 \cdot 18HfO_2$ (Y_2O_3 – 5% мол.); $Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$ (Er_2O_3 – 10.3% мол.); $Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$ (Er_2O_3 – 8.1% мол.); $Sc_2O_3 \cdot 10ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 10.1% мол.); $Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 7.9% мол.). При стабилизации диоксида циркония оксидом иттрия образуются твердые растворы внедрения на основе диоксида циркония тетрагональной модификации (для состава $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ – кубической модификации); оксидом эрбия – твердые растворы внедрения на основе диоксида циркония кубической модификации; оксидом скандия – твердые растворы на основе диоксида циркония тетрагональной модификации. Рассчитаны параметры элементарной ячейки для каждой выделенной фазы.

На основании результатов исследования дисперсии импеданса при частоте 1 МГц, выполненных для образца состава $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$, отожженного при 1200 °С, можно полагать, что предложенный метод синтеза сложнооксидных фаз позволяет получить функциональный материал, обладающий кислородной ионной проводимостью, не уступающий по своим характеристикам известным составам.

Работа выполнена при поддержке Российскойского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00671).

References:

1. Simoncic P., Navrotsky A. Systematics of phase transition and mixing energetics in rare earth, yttrium, and scandium stabilized zirconia and hafnia. *J. Amer. Cer. Soc.* 2007; 90(7): 2143-2150.

2. Милявский В.В., Савиных А.С., Акопов Ф.А., Боровкова Л.Б., Бородин Т.И., Вальяно Г.Е., Зиборов В.С., Лукин Е.С., Попова Н.А. Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония: синтез, структура и свойства при динамическом нагружении // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49. № 5. С. 707–712.
3. Конаков В.Г., Овидько И.А., Курапова О.Ю., Новик Н.Н., Арчаков И.Ю. Применение нанокерамики на основе диоксида циркония для изготовления мишеней магнетронного напыления // Materials Physics and Mechanics. 2014. Т. 21. № 3. С. 305–310.
4. Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osico V.V., Tabachkova N.Y. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content // J. Alloys and Comp. 2013. V. 586. № 1. P. 231–235.
5. Steele B. C.H., Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies // Nature. 2001. V. 414. № 6861. P. 345–352.
6. Clarke D.R., Oechsner M., Padture N.P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines // MRS Bull. 2012. V. 37. № 10. P. 891–898.
7. Jeon S., Im K., Yang H., Lee H., Sim H., Choi S., Jang T., Hwang H. Excellent electrical characteristics of lanthanide (Pr, Nd, Sm, Gd, and Dy) oxide and lanthanide-doped oxide for MOS gate dielectric applications // IEEE Electron Devices Meeting. 2001. P. 20.6.1–20.6.4.
8. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. Nuclear waste disposal–pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and «minor» actinides // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 11. P. 5949–5971.
9. Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V. Individual and bimetallic low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides: synthesis and properties // Rus. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 8. P. 921–929.
10. Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Prokudina N.A., Drobot D.V. Physicochemical properties of low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides and their thermolysis products // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 12. P. 1190–1198.
11. Encyclopedia of Physical Science and Technology / Ed. by R.A. Meyers. 3rd edition. Analytical Chemistry. N.-Y.: Academic Press, 2001. P. 543–938.
12. Krishnamurthy N., Gupta C.K. Extractive Metallurgy of Rare Earths. Boca Raton: CRC Press, 2005. 504 p.
2. Milyavskii V.V., Akopov F.A., Borovkova L.B., Borodina T.I., Val'yano G.E., Ziborov V.S., Savinykh A.S., Lukin E.S., Popova N.E. A ceramic based on partially stabilized zirconia: Synthesis, structure, and properties under dynamic load. *High Temperature*. 2011; 49(5): 685–689.
3. Konakov V.G., Ovid'ko I.A., Kurapova O.Yu., Novik N.N., Archakov I.Yu. Usage of nanoceramic based on ZrO_2 in fabrication of sources for magnetron sputtering. *Materials Physics and Mechanics*. 2014; 21(3): 305–310. (in Russ.)
4. Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osico V.V., Tabachkova N.Y. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content. *J. Alloys and Comp.* 2013; 586(1): 231–235.
5. Steele B.C.H., Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. 2001; 414(6861): 345–352.
6. Clarke D.R., Oechsner M., Padture N.P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bull.* 2012; 37(10): 891–898.
7. Jeon S., Im K., Yang H., Lee H., Sim H., Choi S., Jang T., Hwang H. Excellent electrical characteristics of lanthanide (Pr, Nd, Sm, Gd, and Dy) oxide and lanthanide-doped oxide for MOS gate dielectric applications. *IEEE Electron Devices Meeting*. 2001; 20.6.1–20.6.4.
8. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. Nuclear waste disposal–pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and «minor» actinides. *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 11. P. 5949–5971.
9. Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V. Individual and bimetallic low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides: synthesis and properties. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2015; 60(8): 921–929.
10. Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Prokudina N.A., Drobot D.V. Physicochemical properties of low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides and their thermolysis products. *Inorg. Mater.* 2015; 51(12): 1190–1198.
11. Encyclopedia of Physical Science and Technology, Ed. by R.A. Meyers. 3rd edition. Analytical Chemistry. N.-Y.: Academic Press, 2001. P. 543–938.
12. Krishnamurthy N., Gupta C.K. Extractive Metallurgy of Rare Earths. Boca Raton: CRC Press, 2005. 504 p.

Об авторах:

Никишина Елена Евгеньевна, кандидат химических наук, доцент 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). ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3579-2194>; Researcher ID O-7115-2014.

Лебедева Елена Николаевна, кандидат химических наук, инженер 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).

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).

About the authors:

Elena E. Nikishina, Ph.D. (Chemistry), Associate 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). ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3579-2194>, ResearcherID O-7115-2014.

Elena N. Lebedeva, Ph.D. (Chemistry), Engineer, 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).

Dmitry V. Drobot, D.Sc. (Chemistry), 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).

Для цитирования: Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В. Диоксиды циркония и гафния, стабилизированные оксидами редкоземельных элементов (Y, Sc, Er): новые методы синтеза и свойства // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 5. С. 30–37. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-30-37

For citation: Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V. Zirconium and hafnium dioxides doped by oxides of yttrium, scandium and erbium: New methods of synthesis and properties. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5): 30-37. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-30-37

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

УДК 666.968.1/.9

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-38-48

**КОМПОЗИЦИОННЫЙ МОДИФИКАТОР АСФАЛЬТОБЕТОНОВ, ПОЛУЧАЕМЫЙ
МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО СОИЗМЕЛЬЧЕНИЯ
ШИННОЙ РЕЗИНЫ И СБС-ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА**

**И.В. Гордеева^{1,@}, Ю.А. Наумова¹, Т.В. Дударева², И.А. Красоткина²,
В.Г. Никольский²**

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119454, Россия

²Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва 119991, Россия

@Автор для переписки, e-mail: irinavolchenko90@yandex.ru

Обязательным условием создания высококачественного асфальтобетонного покрытия является модификация битумного вяжущего. В качестве модификаторов обычно используют либо полимеры, как правило, СБС, либо измельченные вулканизаты. При использовании полимерного модификатора есть ряд недостатков: плохая совместимость полимеров с битумом, расслоение модифицированного вяжущего при перевозке и хранении, коалесценция частиц дисперсной фазы при температурах укладки покрытия. Применение в качестве модификатора измельченных вулканизатов ограничено из-за сложностей, связанных с получением частиц с микроразмерами и высокой удельной поверхностью. В настоящее время удалось разработать и получить методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения бинарный смесевой порошок «Полиэпор-РП» на основе резиновой крошки и бутадиен-стирольного термоэластопласта, в котором сочетаются преимущества обоих типов исходных составляющих и устраняются их недостатки. Кроме того, благодаря использованию современных роторных диспергаторов, полученный гибридный модификатор можно вводить в асфальтобетонную смесь путем его равномерного засыпания в смеситель на завершающей стадии смешения, минуя продолжительную и энергос затратную стадию приготовления модифицированного битумного вяжущего. В работе проведен сопоставительный анализ реологических свойств четырех типов битумных вяжущих в соответствии с американской системой тестирования «SuperPave»: битума марки БНД 60/90; полимерно-битумного вяжущего; битумов, модифицированных активным резиновым порошком марки «Полиэпор-А» и активным бинарным порошком марки «Полиэпор-РП». Установлено, что введение модификаторов «Полиэпор-А» и «Полиэпор-РП» повышает стойкость асфальтобетонного покрытия к образованию колеи и увеличивает стойкость к усталостному растрескиванию, а введение в битум бутадиен-стирольного термоэластопласта положительно влияет только на стойкость к образованию колеи. Используя гибридный модификатор, можно получить резино-полимерное вяжущее, характеризующееся более высокой стабильностью, стойкое к расслаиванию и разделению фаз, что позволит повысить долговечность покрытий.

Ключевые слова: метод высокотемпературного сдвигового измельчения, композиционный модификатор, Полиэпор-РП, активный резиновый порошок, битум, полимерно-битумное вяжущее.

COMPOSITE MODIFICATOR OF ASPHALT-CONCRETE OBTAINED BY THE METHOD OF HIGH-TEMPERATURE SHEAR-INDUCED GRINDING OF CRUMB RUBBER AND SBS THERMOELASTOPLAST

I.V. Gordeeva^{1,@}, Yu.A. Naumova¹, T.V. Dudareva², I.A. Krasotkina², V.G. Nikol'skiy²

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

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

@Corresponding author e-mail: irinavolchenko90@yandex.ru

The mandatory requirement for creating high-quality asphalt concrete is the modification of the bituminous binder. Either polymers, typically SBS, or crushed vulcanizates are usually used as modifiers. Using the polymer modifier has a number of disadvantages: the poor compatibility of polymers with bitumen, the stratification of the modified binder during transportation and storage, the coalescence of the dispersed phase particles at the coating laying temperatures. The use of crushed vulcanizate as a modifier is limited due to the complexity of obtaining a particle with a micro-size and complex surface organization. By now a binary mixed powder "Polyepor-RP" based on rubber crumb and butadiene-styrene thermoplastic elastomer has been developed and obtained. It combines the advantages of both types of initial constituents and eliminates their shortcomings. The hybrid modifier is obtained by the method of high-temperature shear grinding. In addition, thanks to the use of modern rotary dispersants, the resulting hybrid modifier can be introduced into the asphalt mixture by uniformly loading it into the mixer at the closing stage of mixing, bypassing the long and energy-consuming stage of preparing the modified bituminous binder. The paper describes the comparative analysis of the rheological properties of four types of asphalt binders in accordance with the American testing system "SuperPave": unmodified bitumen of BND 60/90 grade; polymer-bitumen binder; bitumen modified with active rubber powder brand "Polyepor-A" and active binary powder brand "Polyepor-RP". It is established that the introduction of modifiers "Polyepor-A" and "Polyepor-RP" increases the resistance of asphalt pavement to the formation of ruts and increases the resistance to fatigue cracking. The introduction of the butadiene-styrene thermoplastic elastomer into bitumen has a positive effect only on the resistance to rutting. Using a hybrid modifier it is possible to obtain a rubber-polymer binder characterized by higher stability, resistant to delamination and phase separation, which will increase the durability of coatings.

Keywords: high-temperature shear grinding method, composite modifier, Polyepor-RP, active rubber powder, bitumen, polymer-bitumen binder.

Введение

При создании асфальтобетонных дорожных покрытий обычно уделяют большое внимание выбору битумного вяжущего. Именно от вяжущего в первую очередь зависит прочность покрытия и его стойкость к образованию разного рода дефектов: колеи, множественного усталостного растрескивания и низкотемпературных трещин (рис. 1). Тем более, что в последние годы нагрузка на дороги очень сильно возросла из-за резкого увеличения количества тяжелолуженных фур и повсеместного образования так называемых пробок.

Исходные нефтяные битумы, используемые в дорожном строительстве России, имеют слишком узкий температурный интервал пластичности, недостаточную адгезию к минеральным компонентам, низкую

деформируемость и т. д. В связи с этим в настоящее время вместо обычных битумных вяжущих на всех дорогах федерального значения рекомендуют применять модифицированные вяжущие, в состав которых вводят специальные компоненты – термоэластопласты, измельченные резины, серу, воска и др. [1–4].

Вводимые в битумные вяжущие модификаторы должны обладать хорошей сыпучестью (это обеспечивает более равномерное введение модификаторов в битум) и достаточно высокой термостойкостью. Кроме того, модификаторы должны обеспечивать увеличение адгезии битумного вяжущего к минеральным компонентам, повышение температурного интервала пластичности и увеличение деформируемости вяжущего в 2–5 раз. Необходимым условием успешной модификации также является однородное распределение вводимых компонентов в объеме битума [5].



Рис. 1. Виды основных дефектов асфальтобетонного покрытия:

а) образование колеи; б) усталостное растрескивание; в) низкотемпературное растрескивание.

Среди модификаторов битума особо важную роль играют эластичные материалы. При введении таких модификаторов в битум в количестве 3–15% вес. значительно улучшаются практически все основные свойства битумного вяжущего: деформируемость битума в температурном интервале пластичности; повышается температура текучести; на 5–20 °С понижается температура хрупкости; существенно увеличивается стойкость битума к растрескиванию при низких температурах [6]. Последнее обстоятельство имеет особое значение, поскольку именно растрескивание дорожных асфальтовых покрытий, в которых битум выполняет роль вяжущего, в первую очередь определяют срок их эксплуатации [7, 8].

При производстве одного километра автотрассы требуется от 5 до 20 тонн модификаторов битума [1, 5]. Приблизительно столько же требуется при ремонте растрескавшегося дорожного покрытия. Учитывая существующие и планируемые объемы дорожного строительства, нетрудно прийти к выводу, что в России и других странах наиболее перспективным модификатором нефтяного битума являются измельченные вулканизаты, получаемые переработкой отработанных автопокрышек, поскольку их запасы увеличиваются в мире ежегодно на 7–10 млн. тонн, из них в России – на 1 млн. тонн¹. К тому же проблема переработки или рециклинга резиновых изделий, в том числе, изношенных автопокрышек, является актуальной для всего мира. Поэтому отходы резиновой промышленности являются ценнейшим сырьем для модификации дорожного битума, так как позволяют заменить первичные полимерные материалы вторичным сырьем [9].

Резино-битумные вяжущие готовят в основном «мокрым способом», т. е. длительной варкой битума и резиновой крошки (1–3 ч), как правило, при температуре выше 180 °С. При таком способе приготовления модифицированного битумного вяжущего

способ получения самой резиновой крошки практически не имеет значения, хотя в США не рекомендуется использовать резиновую крошку, полученную криогенным методом, без дополнительной обработки. Резиновая крошка, добавленная в горячий битум «мокрым способом», набухает вследствие абсорбции легких битумных фракций и пластифицирующих добавок. Основные типы вяжущего, выпускаемые сегодня по «мокрой» технологии – это резино-битумное вяжущее Asphalt Rubber и так называемые терминальные смеси (Terminal Blends) [4].

При введении резиновой крошки (РК) «сухим способом», т. е. при ее введении в смесители на завершающей стадии изготовления асфальтобетонной смеси, морфологические характеристики РК имеют определяющее значение, поскольку время контакта крошки с битумом составляет всего несколько минут. Поэтому получение резино-модифицированных битумных вяжущих данным способом ограничено из-за сложностей, связанных с получением частиц с микро-размерами и высокой удельной поверхностью [5, 10].

Группа ученых ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова, исследуя пластическое течение полимеров и резин в условиях интенсивного сжатия и сдвига, установили, что этот процесс сопровождается множественным растрескиванием материалов, их разрушением и превращением в высокодисперсные порошки. Удалось обнаружить, что сдвиговое измельчение полимерных термопластов и резин может осуществляться даже при достаточно высоких температурах, когда прочность материалов снижается почти в 100–1000 раз по сравнению с прочностью при нормальной температуре. В конечном итоге эти исследования привели к созданию метода высокотемпературного сдвигового измельчения (метод ВСИ) [1].

В настоящее время именно высокотемпературное сдвиговое измельчение полимерных материалов решает проблему эффективной переработки таких экологически опасных техногенных отходов, как изношенные автомобильные шины. Только используя метод высоко-

¹«Сибур» проанализировал проблему утилизации шин в России [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://colesa.ru/news/10449>

температурного сдвигового измельчения, возможно получить активный резиновый порошок с очень высокой удельной поверхностью (0.3–1 м²/г) и микроблочной структурой [1, 5, 10, 11].

Идея создания уникального композиционного битумного вяжущего, сочетающего в себе преимущества нескольких типов модификаторов, не нова. На протяжении многих лет как отечественные, так и зарубежные фирмы предпринимают попытки получить универсальное дорожное вяжущее за счет введения в битум сразу нескольких типов модификаторов. Гибридное вяжущее уже изготавливали ранее в США путем проведения многочасовой варки при температурах выше 180 °С. Такие гибридные вяжущие, полученные «мокрым способом», применяются в некоторых штатах Америки и сейчас [12–14]. В России также разрабатывали композиционные вяжущие, это подробно описано в работах [15, 16], однако такие гибридные битумные вяжущие не получили широкого распространения.

Институт химической физики РАН совместно с заводом АО «Энерготекс» (г. Курчатова, Курская обл.) разработали и получили бинарный смесевой порошок на основе измельченных вулканизатов и СБС, который предлагается для введения в асфальтобетонную смесь путем равномерного засыпания бинарного модификатора в смеситель на завершающей стадии смешения.

Полученные методом ВСИ смесевые или композиционные порошки представлены частицами, которые характеризуются нано- и/или микромозаичной структурой, т. е. состоят из множества мелких кластеров измельченной шинной резины, между которыми равномерно располагаются нано- и/или микрочастицы СБС-термоэластопласта. Данный композиционный материал получают методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения резиновой крошки и термоэластопласта в роторном диспергаторе.

Целью данной работы является разработка гибридного резино-полимерного модификатора для дорожных битумов, применение которого будет обеспечивать высокую стабильность их технологических характеристик (прежде всего, стойкость к разделению фаз и структурным перестройкам) и улучшение комплекса эксплуатационных показателей по сравнению с применяемыми в настоящее время полимерными и резинобитумными вяжущими. В работе проведен сопоставительный анализ реологических свойств четырех типов битумных вяжущих.

Экспериментальная часть

В работе исследовали четыре типа битумных вяжущих: исходный дорожный битум БНД 60/90

(изготовитель ОАО «Московский НПЗ»); битумное вяжущее, содержащее бутадиен-стирольный термоэластопласт марки Kraton D1192; битумные вяжущие, содержащие активный резиновый порошок «Полиэпор-А» и гибридный модификатор «Полиэпор-РП», получаемые методом ВСИ.

Для данной работы был взят активный резиновый порошок марки «Полиэпор-А» (СТО 11101543-006-2015) и опытная серия гибридного модификатора «Полиэпор-РП» (АО «Энерготекс», г. Курчатова), полученная на роторном диспергаторе с усовершенствованной конструкцией [17]. В качестве исходного сырья для получения измельченного вулканизата и гибридного модификатора с высокоразвитой поверхностью использовалась резиновая крошка с размером частиц до 0.63 мм, полученная из изношенных шин на заводе ООО «Орис Пром» (Московская область, г. Дзержинск).

Рецептуры всех образцов, исследуемых в работе, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Рецептуры битумных вяжущих, исследуемых в работе

Шифр образца	Тип модификатора	Соотношение битум БНД 60/90 / модификатор, % масс.
1	-	100/0
2	Kraton D1192	96/4
3	«Полиэпор-А»	90/10
4	«Полиэпор-РП»	90/10

Вяжущие готовили в лабораторных условиях с помощью верхнеприводной мешалки ИКА НВ10 DIGITAL. Процедура смешения битумных вяжущих, содержащих модификаторы, полученные методом ВСИ, следующая: в разогретый до температуры 160 °С битум марки БНД 60/90 вводили активный резиновый порошок или бинарную смесь и перемешивали в течение 10 мин при скорости вращения лопастной мешалки 600 об./мин. После смешения образец медленно охлаждался со скоростью 4-5 град./мин до комнатной температуры.

Полимерно-битумное вяжущее готовили на том же лабораторном оборудовании, что и предыдущие образцы, но условия были другими: битум разогревали до 180 °С и вводили бутадиен-стирольный термоэластопласт, скорость вращения лопастной мешалки составляла 1200 об./мин, смешение проводилось в течение 60 мин. После смешения образец медленно охлаждали со скоростью 4-5 град./мин до комнатной температуры.

Для определения распределения размеров частиц использовали метод лазерной дифракции частиц в жидком потоке. Данные измерения осуществляли с помощью прибора ANALYSETTE 22

NanoTec plus. Измерение удельной поверхности исследуемых образцов проводилось по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), основанному на модели полимолекулярной адсорбции нейтрального газа на поверхности твердого тела. Измерения проводились на быстродействующем анализаторе сорбции газов NOVA 1200e фирмы Quantachrome.

Верхний температурный предел эксплуатации битумных вяжущих (PG-класс) определяли на основании американского стандарта ASTM D7643-10. Под «верхним температурным пределом эксплуатации» в данном случае понимается температура покрытия на глубине 2 см, при которой битумное вяжущее не образует колеи пластичности.

Для оценки соотношения обратимой и необратимой составляющих деформации, которую претерпевает вяжущее под воздействием нагрузки, был проведен тест на ползучесть и восстановление в условиях воздействия многократной нагрузки, или MSCR-тест (американский стандарт ASTM D7405–10a). На основе проведенного теста рассчитывается средняя величина необратимой деформации J_{nr} , которая характеризует упругость дорожного покрытия и его способность сопротивляться образованию колеи.

Стойкость битумных вяжущих к усталостному растрескиванию оценивали в соответствии с американским стандартом AASHTO TP 101-14. Этот ускоренный метод, называемый линейной разверткой по амплитуде (LAS), состоит из серии циклических нагрузок при систематически линейно возрастающих амплитудах деформации с постоянной частотой 10 Гц. Все образцы были подвергнуты испытаниям с использованием реометра динамического сдвига Smart Pave серии Physica MCR компании Anton Paar (Австрия). В качестве измерительной системы была выбрана система пластина-пластина. Диаметр окружности рабочих поверхностей пластин 25 или 8 мм. Устанавливаемый рабочий зазор между пласти-

нами 2 мм. Величина зазора была выбрана исходя из условия, указанного в инструкции к прибору – значение величины зазора между пластинами должна быть, по меньшей мере, в 4 раза больше максимального размера частиц. Прибор оснащен системой термостатирования, которая позволяет поддерживать температуру образца с точностью до 0.1 °С. При проведении испытаний использовалась американская система тестирования реологических свойств битумных вяжущих «Superpave» [6, 12].

Проводилось исследование образцов исходных вяжущих и вяжущих, подвергнутых процедуре старения согласно RTFO-тесту (в специальной вращающейся тонкопленочной камере RTFO (*rolling thin film over*) вяжущие подвергаются тепловому воздействию, условия испытаний имитируют первый год эксплуатации асфальтобетонного покрытия, стандарт ASTM D2872-04).

Результаты и их обсуждение

В работе использовался битум нефтяной дорожной марки БНД 60/90, который применяют для строительства дорог в Москве и Московской области (ГОСТ 22245-90).

Для получения полимерно-битумного вяжущего был выбран ТЭП марки Kraton D1192 (фирма «Kraton Performance Polymers, Inc» США), так как данный полимер является типичным представителем IPD (*improved processing and durability*) класса СБС-блок-сополимеров. Структурное различие между IPD и стандартными марками СБС (Kraton) и отечественным дивинил-стирольным термоэластопластом (ДСТ) заключается в наличии боковых винильных групп в эластомерном блоке в полимерах класса IPD (рис. 2). Двойные С=C-связи в скелете молекулы обуславливают гибкость полимера, характерную для полибутадиена (температура стеклования (T_g) полибутадиена равна -95°С).

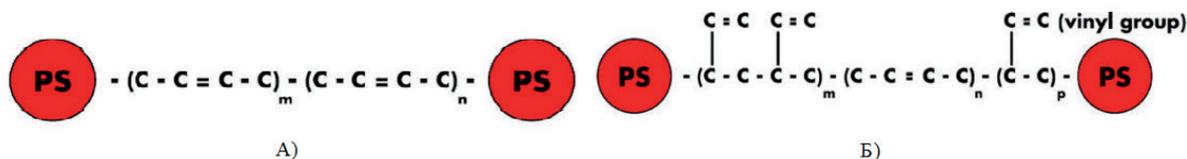


Рис. 2. Структура молекулы СБС: А) стандартная марка линейного СБС-полимера; Б) улучшенная марка линейного СБС-полимера с высоким содержанием винильных фрагментов в эластомерном блоке.

Отечественным аналогом зарубежного бутадиен-стирольного ТЭП марки Kraton D1192 является ДСТ 30-01 (ОАО «Воронежсинтезкаучук»). В табл. 2 представлены их сравнительные характеристики.

ДСТ уступает Kraton D 1192 по прочностным характеристикам, имеют большую вязкость и твердость. Кроме того, совместимость СБС полимера

Kraton D1192 с битумом гораздо выше, чем у стандартных марок полимеров СБС. Этот эффект уже был отмечен рядом производителей, продемонстрировавших возможность успешно модифицировать более широкий спектр разнообразных битумов. Поскольку совместимость простых физических смесей битума и полимера(ов) всегда подчиняется законам

Таблица 2. Технические показатели Kraton D1192 и ДСТ 30-01

Свойства	Значение	
	Kraton D 1192	ДСТ 30-01
Содержание стирола, %	30-32	27-31
Твердость по Шору А, усл. ед.	66	74
Вязкость раствора в толуоле (25% масс.), Па·с	4.0	7-26
Прочность при растяжении, МПа	33.0	25

термодинамики, марка Kraton D1192 тоже имеет некоторые ограничения, однако эти ограничения менее жесткие, чем для стандартных марок и позволяют модифицировать менее совместимые типы битумов².

Для данной работы были использованы также активный резиновый порошок марки «Полиэпор-А» и опытная серия гибридного модификатора «Полиэпор-РП» (АО «Энерготекс», г. Курчатов).

Для улучшения прочностных и эластических свойств, а также для повышения стойкости к образованию колеи при получении полимерно-битумного вяжущего рекомендуют вводить в битум от 3 до 5% масс. ТЭП [18]. Кроме того, введение большого количества полимерного модификатора приводит к повышению вязкости системы, что в свою очередь затрудняет перекачку полимерно-битумного вяжущего насосами на асфальтобетонном заводе. Поэтому было выбрано среднее значение из диапазона концентраций ТЭП (4% масс.). Количество вводимого в битум резинового модификатора (10% масс.) было обусловлено результатами, полученными ранее в работах по исследованию резино-модифицированных битумных вяжущих, проводимых главным образом в ИХФ РАН [5, 10, 11].

Было проведено исследование морфологических свойств измельченного вулканизата и гибридного порошка, полученных методом ВСИ (табл. 3).

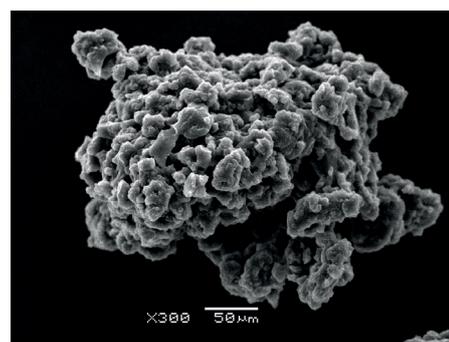
Таблица 3. Морфологические свойства модификаторов, получаемых методом ВСИ

Характеристика	«Полиэпор-А»	«Полиэпор-РП»
Размер частиц (максимум на кривой распределения), мкм	220	180
Удельная поверхность, м ² /г	0.502	0.363

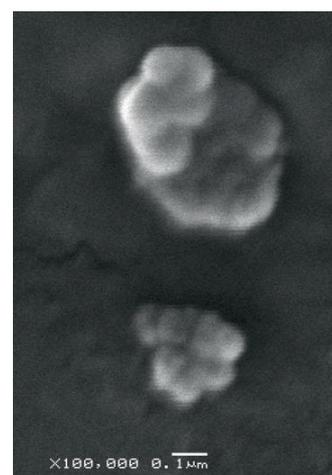
Непродолжительное перемешивание битума с измельченным вулканизатом (ВСИ) или бинарной смесью сопровождалось распадом частиц на микро- и нано-фрагменты, что было подтверждено данными электронной и атомно-силовой микроскопии [5, 11].

На рис. 3 приведена микрофотография частицы измельченного вулканизата (метод ВСИ), полученная

с помощью электронно-сканирующей микроскопии. Каждая частица активного резинового порошка представляет собой агломерат, состоящий из слабо связанных друг с другом микроблоков размером до 5 мкм, и по виду напоминает «цветную капусту», т. е. по существу представляет собой совокупность большого числа частиц размером от 10 до 5000 нм. Как следствие удельная поверхность частиц активного резинового порошка (ВСИ) выше, чем у резиновых частиц, полученных другими способами измельчения.

**Рис. 3.** Микрофотография, полученная с помощью ЭСМ, характерной частицы активного резинового порошка.

Как показывает анализ микрофотографии, приведенной на рис. 3, благодаря высокой удельной поверхности частиц, наличия большого количества пустот, при введении активного резинового порошка в битум происходит практически мгновенный распад частиц, что, в свою очередь, как раз и позволяет осуществить введение модификатора «сухим» способом. Распад частиц на очень мелкие фрагменты, размер которых составляет 100–500 нм, за короткое время смешения также подтверждается микрофотографиями, полученными после отмывки битума; время смешения измельченного вулканизата (метод ВСИ) с битумом при 140 °С составляло 1 мин (рис. 4) [5, 11].

**Рис. 4.** Микрофотография, полученная с помощью ЭСМ, частицы активного порошка, отмывтой от битума, после приготовления резино-модифицированного битумного вяжущего.

²High quality emulsions made easy using Kraton Polymers: Kraton D1192 and Kraton D0243 // Kraton Polymers LLC. 2010. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.kraton.jp/products/hima/documents/EmulsionsFlyer%20092010r2%20\(2\).pdf](http://www.kraton.jp/products/hima/documents/EmulsionsFlyer%20092010r2%20(2).pdf) – свободный.

Благодаря особенностям структуры, описанным выше, и удалось ввести гибридный модификатор «Полиэпор-РП», полученный в роторном диспергаторе, одновременно с битумом при изготовлении асфальтобетона, минуя продолжительную и энергозатратную стадию приготовления полимерно-битумного вяжущего [5, 11].

В работе исследовались такие важные реологические параметры, как верхний температурный предел эксплуатации битумного вяжущего, значение средней величины необратимой деформации при ползучести J_{nr} , стойкость к усталостному растрескиванию N_f .

В табл. 4 представлены результаты испытаний для исследуемых образцов по определению верхнего температурного предела эксплуатации битумных вяжущих.

Таблица 4. Верхний температурный предел эксплуатации битумных вяжущих

Шифр образца	Верхний температурный предел эксплуатации, °С
1	70
2	82
3	82
4	88

Как показано в табл. 4, наилучшее значение верхнего температурного предела эксплуатации характерно для композиционного битумного вяжущего, содержащего бинарный модификатор «Полиэпор-РП». Данные результаты подтверждают, что гибридное вяжущее можно использовать в регионах с очень жарким климатом.

Тест на ползучесть и восстановление в условиях воздействия многократной нагрузки (MSCR-тест) битумных вяжущих проводили при температуре 70 °С, что соответствует PG-классу исходного битума. В зависимости от полученного значения необратимой деформации J_{nr} при приложенной нагрузке 3.2 кПа, которое рассчитывается по формуле, представленной ниже, вяжущее может быть использовано в определенных условиях эксплуатации дороги [12]:

$$J_{nr3.2} = \frac{\varepsilon_{10}}{3.2 \times 100\%},$$

где ε_{10} – средняя за 10 циклов невосстановленная деформация ползучести, %. Чем меньше значение J_{nr} , тем меньше скорость образования колеи, а дорожное покрытие более упругое.

В соответствии с новой «SuperPave+»-спецификацией по условиям эксплуатации дороги делятся на 4 класса (табл. 5).

Учитывая предложенную американскую спецификацию, все исследуемые битумные вяжущие были классифицированы по условиям их применимости.

Таблица 5. Классификация битумных вяжущих по системе тестирования «SuperPave+»

Условия эксплуатации дорожного покрытия	Требования AASHTOM320: J_{nr3200} , кПа ⁻¹
S – стандартные условия движения (сельские дороги)	2–4
H – тяжелые условия движения (дороги небольших городов)	1–2
V – очень тяжелые условия движения (дороги крупных городов)	0.5–1
E – экстремальные условия движения (мегаполисы, федеральные трассы)	≤ 0.5

В соответствии с классификацией дорог по условиям эксплуатации (табл. 5), из данных, представленных в табл. 6, видно, что только битумное вяжущее, содержащее «Полиэпор-РП», может быть использовано при экстремальных условиях движения автомобилей для улучшения стойкости к образованию колеи даже при температуре 70 °С внутри покрытия (J_{nr} меньше 0.5 кПа⁻¹). Смесь битума с 10% масс. резинового порошка «Полиэпор-А» уступает битуму, содержащему гибридный модификатор «Полиэпор-РП», хотя и обеспечивает высокую стойкость к образованию колеи при такой высокой температуре испытания по сравнению с исходным битумом (J_{nr} от 0.5 до 1 кПа⁻¹).

Таблица 6. Расчетное значение средней величины необратимой деформации J_{nr}

Шифр образца	J_{nr} , кПа ⁻¹ при T= 70 °С
1	3.14
2	1.79
3	0.64
4	0.3

Таким образом, гибридное битумное вяжущее благодаря совместному модифицирующему действию измельченного вулканизата и ТЭП показывает наилучший уровень показателя Jnr за счет сочетания достаточной жесткости и высокой упругости битумной составляющей асфальтобетона, что позволяет дорожному покрытию восстанавливаться после цикла нагрузки, т. е. иметь высокую колеестойкость.

Стойкость битумных вяжущих к усталостному растрескиванию оценивается по количеству циклов нагружения, которое они способны выдержать до разрушения. Число циклов до разрушения может быть рассчитано на любом уровне деформации по уравнению:

$$N_f = \frac{f(D_f)^k}{k(\pi \frac{I_D}{|G^*|} C_1 C_2)^\alpha} |G^*|^{-\alpha} (\gamma_{max})^{-2\alpha},$$

где $k = 1 + (1 - C_2) \cdot \alpha$; α – константа, связанная со скоростью, с которой происходит повреждение; f – частота нагружения (Гц); C_1 и C_2 – модельные коэффициенты; I_D – начальное значение G^* ; γ – сдвиговая деформация; D_f – интенсивность повреждения.

Интересно было посмотреть, как меняется этот показатель в зависимости от срока эксплуатации вяжущего. Поэтому проводилось исследование образцов исходных вяжущих и вяжущих, подвергнутых процедуре старения согласно RTFO-тесту. На рис. 5 показано, что до старения битум, содержащий 4% масс. СБС марки Kraton D1192, выдерживает практически 3 млн. циклов, однако после проведения RTFO-теста данное полимерно-битумное вяжущее выдерживает только 4.5 тыс. циклов (т.е. данный показатель снижается в ~600 раз). Такое ухудшение результата может быть объяснено плохой совместимостью полимеров с битумом, расслоением при перевозке и

хранении, коалесценцией частиц дисперсной фазы, а также деструкцией полимера. В ряде случаев коалесценция начинается в полимерно-битумном вяжущем при высокой температуре, сразу после смещения битума и СБС, и сопровождается заметным увеличением размера частиц дисперсной фазы. С понижением температуры скорость процесса возрастает. А в интервале температур 120–150 °С, при которых осуществляется укладка покрытия, все завершается своеобразным «коалесцентным коллапсом». В этом случае преимущества модификации исчезают: стойкость к колесобразованию возрастает за счет увеличения жесткости материала, а вот стойкость к растрескиванию значительно уменьшается, следовательно, срок службы дорожного покрытия существенно сокращается. Работы, подтверждающие данную теорию, проводились в ИХФ РАН [1, 11], Дании [19], Австралии [20].

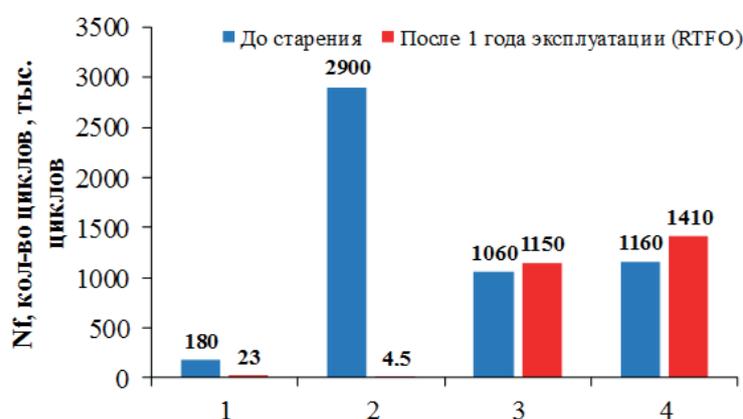


Рис. 5. Стойкость битумных вяжущих к усталостному растрескиванию при 10 °С до старения (левые столбики) и после одного года эксплуатации (правые столбики); шифр образцов см. табл. 1.

Усталостная стойкость исходного битума снижается после старения в 8 раз. А вот битумные вяжущие, содержащие модификаторы, полученные методом ВСИ, после старения не только сохраняют, но даже увеличивают усталостную прочность примерно в 1.5 раза. Полученный методом ВСИ бинарный порошок «Полиэпор-РП» характеризуется нано- и/или микромозаичной структурой порошковых частиц, т. е. состоит из множества мелких кластеров измельченной резины, между которыми равномерно располагаются нано- и/или микрочастицы СБС-термоэластопласта. Именно в гибридном модификаторе полимерная составляющая (СБС) работает наиболее эффективно, поскольку резиновая крошка предотвращает разделение фаз и «коалесцентный коллапс», т. е. выступает в качестве стабилизирующей добавки.

Таким образом, бинарный модификатор сочетает преимущества СБС и измельченных вулканизатов и обеспечивает: улучшенные свойства битумных вяжущих при повышенных температурах, стойкость

к образованию колеи, снижение остаточной деформации, повышение сдвигоустойчивости за счет совместного действия термоэластопласта и резиновой крошки и хорошие низкотемпературные свойства, стойкость к усталостному растрескиванию и стойкость к низкотемпературному растрескиванию, обусловленные наличием в системе именно продуктов вторичной переработки резин, полученных методом ВСИ.

Выводы

В ходе проведения испытаний битумных вяжущих было установлено:

1. После переработки смеси резиновой крошки (размер частиц ~0.8 мм) и СБС-термоэластопласта (размер частиц ~1–2 мм) на роторном диспергаторе, получили однородный черный порошок, средний размер частиц которого составляет порядка 180 мкм (данные получены с использованием лазерного анализатора частиц «Analysette Fritsch»).

2. Стойкость к образованию колеи у асфальтобетонов, модифицированных активным резиновым порошком и бинарным модификатором, полученными методом ВСИ, улучшается в 1.8 раз по сравнению с немодифицированным асфальтобетоном. Битум, содержащий гибридный модификатор «Полиэпор-РП» может быть использован для дорожного строительства в регионах, где наблюдаются высокие летние температуры, перепады температур, интенсивный трафик движения в сочетании с многокилометровыми пробками (включая Москву, Санкт-Петербург и другие трассы федерального назначения).

3. Стойкость к усталостному растрескиванию асфальтобетонов, модифицированных «Полиэпор-РП», который получен методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения резиновой крошки и термоэластопласта, в 5-6 раз выше, чем у немодифицированного асфальтобетона.

Список литературы:

1. Никольский В.Г. Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резино-технических отходов // Вторичные ресурсы. 2002. № 1. С. 48–51.

2. Willis J.R., Plemons C., Turner P., Rodezno C., Mitchell T. Effect of ground tire rubber particle size and grinding method on asphalt binder properties. National Center for Asphalt Technology at Auburn University. Auburn, Alabama, October 2012. 47 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ncat.us/files/reports/2012/rep12-09.pdf> – свободный.

3. 7th RILEM International Conference on Cracking in Pavements: Mechanisms, Modeling, Testing, Detection and Prevention Case Histories / A. Scarpas, N. Kringos, I. Al-Qadi, A. Loizos (Eds.). Springer, 2012. 1378 p.

4. Gawel I., Piłat J., Radziszewski P., Kowalski K.J., Król J. Rubber modified bitumen // In: Polymer Modified Bitumen. Properties and Characterization. UK, Cambridge: Woodhead Publ., 2011. P. 72–97.

5. Никольский В.Г., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Зверева У.Г., Бекешев В.Г., Рочев В.Я., Каплан А.М., Чекунаев Н.И., Внукова Л.В., Стырикович Н.М., Гордеева И.В. Разработка и свойства новых наномодификаторов для дорожного покрытия // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 87–93.

6. Фролов И.А., Зверева У.Г., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г., Люсова Л.Р., Наумова Ю.А. Использование многотоннажных техногенных отходов для создания битумных композитов с улучшенными показателями долговечности // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 2. С. 64–71.

7. Li B., Wang J., Cao G., Wang C., Yang X. Influence mechanism of crumb rubber characteristics on high-temperature performance for rubber modified

4. Срок эксплуатации дорожного покрытия, содержащего композиционный модификатор «Полиэпор-РП», увеличивается до 6-10 лет.

В заключение хотелось бы еще раз подчеркнуть, что специалистами АО «Энерготекс» (г. Курчатова, Курская область) произведен в промышленных условиях композиционный модификатор «Полиэпор-РП» на основе активного резинового порошка и термоэластопласта, получаемый методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения, который разработали в ИХФ РАН [5, 10].

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 0082-2014-0008 «Физико-химия наноструктур, наноматериалов и субмолекулярных соединений. Получение новых наноматериалов», АААА-А17-117040310008-5.

References:

1. Nikol'skiy V.G. Modern technologies of processing worn tires and other rubber-technical waste. *Vtorichnyye resursy* (Secondary Resources). 2002; (1): 48-51. (in Russ.)

2. Willis J.R., Plemons C., Turner P., Rodezno C., Mitchell T. Effect of ground tire rubber particle size and grinding method on asphalt binder properties. National Center for Asphalt Technology at Auburn University. Auburn, Alabama, October 2012. 47 p. [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.ncat.us/files/reports/2012/rep12-09.pdf> - free.

3. 7th RILEM International Conference on Cracking in Pavements: Mechanisms, Modeling, Testing, Detection and Prevention Case Histories. A. Scarpas, N. Kringos, I. Al-Qadi, A. Loizos (Eds.). Springer, 2012. 1378 p.

4. Gawel I., Piłat J., Radziszewski P., Kowalski K.J., Król J. Rubber modified bitumen. In: *Polymer Modified Bitumen. Properties and Characterization*. UK, Cambridge: Woodhead Publ., 2011. P. 72-97.

5. Nikol'skiy V.G., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Zvereva U.G., Bekeshev V.G., Rochev V.Y., Kaplan A.M., Chekunaev N.I., Vnukova L.V., Styrikovich N.M., Gordeeva I.V. Development and properties of new nanomodifiers for road pavement. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2014; 8(4): 577-583.

6. Frolov I.A., Zvereva U.G., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikol'skiy V.G., Lyusova L.R., Naumova Yu.A. The using of large-tonnage industrial waste to create bitumen composites with improved fatigue life. *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(2): 64-71. (in Russ.)

7. Li B., Wang J., Cao G., Wang C., Yang X. Influence mechanism of crumb rubber characteristics on high-temperature performance for rubber modified

asphalt binder // *J. Basic Science and Engineering*. 2017. V. 25. № 2. P. 347–355.

8. Gaskin J. On bitumen microstructure and the effects of crack healing: Thesis ... Ph.D. University of Nottingham, July 2013. 265 p. – [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.nottingham.ac.uk/research/groups/ntec/documents/theses/joshua-gaskin.pdf> – свободный.

9. Каблов В.Ф., Перфильев А.В., Шабанова В.П. Перспективные способы активации резиновой крошки // *Каучук и резина*. 2016. № 3. С. 44–47.

10. Гордеева И.В., Наумова Ю.А., Никольский В.Г., Красоткина И.А., Зверева У.Г. Влияние процесса старения на свойства дорожных битумных вяжущих, содержащих термоэластопласты и резиновую крошку, получаемую методом высокотемпературного сдвигового измельчения // *Вестник МИТХТ*. 2014. Т. 9. № 3. С. 64–70.

11. Зверева У.Г. Резинобитумные композиты на основе дорожного битума и активного резинового порошка (АПДДР): получение, структура, реологические свойства, применение: дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2016. 149 с.

12. «Superpave: Performance by Design» Final report of the TRB superpave committee. 2005 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/sp/superpave.pdf> – свободный

13. Greene J., Chun S., Nash T., Choubane B. Evaluation and implementation of PG 76-22 asphalt rubber binder in Florida // Florida Department of Transportation (FDOT Office) – Research Report Number FL/DOT/SMO/14-569. December 2014. 22 p.

14. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification Eurovia // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. № 145. P. 42–82.

15. Фролов И.Н., Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Барская Е.Е., Романов Г.В. Физико-химические особенности модификации товарных битумов смесевыми олефиновыми термопластами // *Нефтехимическое дело*, 2008. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://ogbus.ru/authors/Frolov/Frolov_1.pdf – свободный.

16. Илиополов С.К. Резиносодержащий полимерный модификатор битума: Пат. 2266934 Рос. Федерация. № 2004124006/04; заявл. 05.08.04; опубл. 27.12.05.

17. Никольский В.Г. Способ получения высокодисперсного полимерного материала и устройство для его осуществления: Пат. 2612637 Рос. Федерация. Заявл. 02.02.17; опубл. 09.03.17. Бюл. № 7.

18. Галдина В.Д. Модифицированные битумы: Учебное пособие. Омск: СибАДИ, 2009. 228 с.

19. Soenen H. The morphology of SBS modified bitumen in binders and in asphalt mix // In: *Advanced*

asphalt binder. *J. Basic Science and Engineering*. 2017; 25(2): 347-355.

8. Gaskin J. On bitumen microstructure and the effects of crack healing: Thesis ... Ph.D. University of Nottingham, July 2013. 265 p. – [Electronic resource] Access mode: <https://www.nottingham.ac.uk/research/groups/ntec/documents/theses/joshua-gaskin.pdf>

9. Kablov V.F., Perfileyev A.V., Shabanova V.P. Promising methods of activation of rubber crumb. *Kauchuk i rezina* (Russian Rubber). 2016; (3): 44-47. (in Russ.)

10. Gordeeva I.V., Naumova Yu.A., Nikolskiy V.G., Krasotkina I.A., Zvereva U.G. Effect of aging on the properties of road asphalt binders containing thermoplastic and rubber crumb obtained by high-temperature shear-induced grinding. *Vestnik MITHT* (Fine Chemical Technologies). 2014; 9(3): 64-70. (in Russ.)

11. Zvereva U.G. Rubber-bitumen composites based on road bitumen and active rubber powder (APDDR): Preparation, structure, rheological properties, application: Thesis ... Ph.D. (Chem.). Moscow, 2016. 149 p. (in Russ.)

12. «Superpave: Performance by Design» Final report of the TRB superpave committee. 2005 [Electronic resource]. – Access mode: <http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/sp/superpave.pdf> – free.

13. Greene J., Chun S., Nash T., Choubane B. Evaluation and implementation of PG 76-22 asphalt rubber binder in Florida. Florida Department of Transportation (FDOT Office) – Research Report Number FL/DOT/SMO/14-569. December 2014. 22 p.

14. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification Eurovia. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009; (145): 42-82.

15. Frolov I.N., Yusupova T.N., Ganeeva Yu.M., Barskaya E.E., Romanov G.V. Physical and chemical features of modification of commercial bitumen by mixed olefin thermoplastics. *Neftekhimicheskoye delo* (Petrochemical Business), 2008. [Electronic resource.] – Access mode: http://ogbus.ru/authors/Frolov/Frolov_1.pdf – free. (in Russ.)

16. Iliopolov S.K. Rubber-polymer bitumen modifier: Pat. 2266934 Russ. Federation. No. 2004124006/04. Filled 08/05/04; publ. 12/27/05. (in Russ.)

17. Nikol'skiy V.G. A method for producing a highly dispersed polymer material and a device for its implementation: Pat. 2612637 Russ. Federation. Filled 02/02/17; publ. 03/09/17.

18. Galdina V.D. Modified bitumen. Omsk: SibADI Publ. 2009. 228 p. (in Russ.)

19. Soenen H. The morphology of SBS modified bitumen in binders and in asphalt mix. In: *Advanced*

Testing and Characterization of Bituminous Materials. London: Taylor & Francis Group, 2009. P. 151–160.

20. Oliver J., Khoo K.Y. Ensuring the quality of SBS modified binders // 25th ARRB Conference – Shaping the future: Linking policy, research and outcomes. Perth, Australia. 2012.

Testing and Characterization of Bituminous Materials. London: Taylor & Francis Group, 2009. P. 151-160.

20. Oliver J., Khoo K.Y. Ensuring the quality of SBS modified binders. 25th ARRB Conference – Shaping the future: Linking policy, research and outcomes. Perth, Australia. 2012.

Об авторах:

Гордеева Ирина Владимировна, аспирант кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Наумова Юлия Анатольевна, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). ResearcherID C-1077-2018.

Дударева Татьяна Владимировна, старший научный сотрудник, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991, Москва, ул. Косыгина, 4).

Красоткина Ирина Александровна, старший научный сотрудник, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991, Москва, ул. Косыгина, 4). ResearcherID 6505759985.

Никольский Вадим Геннадиевич, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией физико-химии высокодисперсных материалов, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991, Москва, ул. Косыгина, 4). E-mail: vadnik@chph.ras.ru.

About the authors:

Irina V. Gordeeva, Postgraduate Student, F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Yulia A. Naumova, D.Sc. (Chemistry), Professor, F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). ResearcherID C-1077-2018.

Tatyana V. Dudareva, Senior Researcher, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina St., Moscow, 119991, Russia).

Irina A. Krasotkina, Senior Researcher, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina St., Moscow, 119991, Russia). ResearcherID 6505759985.

Vadim G. Nikol'skiy, Ph.D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Physical Chemistry of Highly Dispersed Materials, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina St., Moscow, 119991, Russia). E-mail: vadnik@chph.ras.ru

Для цитирования: Гордеева И.В., Наумова Ю.А., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г. Композиционный модификатор асфальтобетонов, получаемый методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения шинной резины и СБС-термоэластопласта // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 5. С. 38–48. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-38-48

For citation: Gordeeva I.V., Naumova Yu.A., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikol'skiy V.G. Composite modifier of asphalt-concrete obtained by the method of high-temperature shear-induced grinding of crumb rubber and SBS thermoelastoplast. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5): 38-48. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-38-48

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

УДК 544.72.05

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-49-57

**МАГНИТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

Р.А. Дворикова[@], В.А. Васнёв, А.А. Корлюков, М.И. Бузин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва 119991, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: rad@ineos.ac.ru

Термоструктурированием высокоразветвленных ферроценсодержащих полимеров синтезированы новые магнитные наноматериалы с намагниченностью насыщения до 32 Гс·см³/г в магнитном поле 2.5 килоэрстед. Исследованы структура и свойства полученных соединений методами ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и термогравиметрического анализа. По данным ИК-спектроскопии в ферроценсодержащем полимере, прогретом при 500 °С, содержание 1,3,5-замещенных бензольных колец возрастает. Рентгенодифракционное исследование показало, что железо в таком образце присутствует исключительно в форме магнетита Fe₃O₄. С повышением температуры прогрева до 600 °С состав образцов становился более сложным, наряду с магнетитом в них содержался цементит Fe₃C и вюстит Fe_{0.97}O. Намагниченность ферроценсодержащего полимера зависит от температуры синтеза и термообработки. Для образца, синтезированного при температуре 140 °С, образование магнитоупорядоченной фазы начинается при прогреве от 500 °С, и при 800 °С намагниченность достигает максимального значения 32 Гс·см³/г. Среднестатистические размеры магнитных наночастиц по данным ПЭМ составляют 8–26 нм. Показана принципиальная возможность контроля размера и состава наночастиц, а также их намагниченности, в зависимости от условий получения и температуры структурирования полимеров. Полученные результаты создают хорошую основу направленного синтеза магнитных ферроценсодержащих полимеров с заданными характеристиками.

Ключевые слова: *ферроценсодержащие полимеры, наноматериалы, термодеструкция, намагниченность.*

**MAGNETIC AND THERMAL PROPERTIES OF NANOMATERIALS
BASED ON HIGHLY BRANCHED FERROCENE-CONTAINING POLYMERS**

R.A. Dvorikova[@], V.A. Vasnev, A.A. Korlukov, M.I. Buzin

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

[@]Corresponding author e-mail: rad@ineos.ac.ru

New magnetic nanomaterials with magnetization up to 32 Gs·cm³/g were synthesized from highly branched ferrocene-containing polymers by thermal structural transformations in a field of 2.5 kOe. The structure and properties of the prepared polymers were studied by IR spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric analyses. According to IR spectroscopy the content of 1,3,5-substituted benzene rings in the ferrocene-containing polymer increases at 500°C. X-ray diffraction study showed that iron in such a sample is present exclusively in the form of Fe₃O₄ magnetite. As the heating temperature increased to 600°C, the composition of the samples became more complex: along with magnetite they contain cementite Fe₃C and wustite Fe_{0.97}O. The magnetization of the ferrocene-containing polymer depends on the synthesis and heat treatment temperature. For a sample synthesized at 140°C the formation of a magnetically ordered phase begins at 500°C, and at 800°C the magnetization reaches a maximum value of 32 Gs·cm³/g. The average size of magnetic particles according to TEM analysis was 8–26 nm. The principal possibility of controlling the size and composition of the nanoparticles, as well as their magnetization depending on the conditions of production and the temperature of polymer structuring is shown. The obtained results provide a good basis for the directed synthesis of magnetic ferrocene-containing polymers with preset characteristics.

Keywords: ferrocene-containing polymers, nanomaterials, thermal destruction, magnetization.

Введение

Повышенный интерес исследователей к наноматериалам обусловлен необычными физическими и химическими свойствами, которые проявляются в сравнении с массивными образцами. Особое место среди физических характеристик занимают магнитные свойства наноматериалов [1–6].

Такие материалы перспективны в различных электронных и магнитных устройствах, для записи информации, магнитной визуализации, доставки лекарственных препаратов, защиты от низкочастотных магнитных излучений и др.

Синтез органических соединений с магнитными свойствами, обусловленными собственной структурой этих соединений, особенно привлекателен, так как открывает возможность целенаправленного создания материалов с заданными магнитными параметрами.

Нами был предложен новый подход к получению наноразмерных композитов, путем термоструктурирования высокоразветвленных ферроценосодержащих полимеров (ФП) с концевыми реакционноспособными группами [7–11]. Известно, что ферроцен и его производные в научном и прикладном отношении очень перспективны и представляют значительный интерес [12, 13].

Экспериментальная часть

Синтез ферроценосодержащих полимеров

(в качестве примера приведена методика синтеза ФП при 100 °С)

В двугорлой плоскодонной колбе, снабженной термометром и обратным холодильником, на магнитной мешалке перемешивали 4 г (0.0148 моль) 1,1'-диацетилферроцена, 12 мл (0.0721 моль) три-

этилортоформиата и 0.4 г *n*-толуолсульфонокислоты (*n*-ТСК) при 100 °С в течение 2 ч и выдерживали при комнатной температуре в течение 20 ч. Выпавший осадок темно-коричневого цвета отфильтровывали, промывали этиловым спиртом, водой до pH 6–7, этиловым спиртом и сушили в вакууме. Выход: 2.25 г (70%). Свойства полученных полимеров приведены в табл. 1.

Получение наноматериалов

Магнитные наноматериалы получали путем нагревания образцов ФП в кварцевых ампулах в измерительной ячейке магнитометра при температуре 200–750 °С, либо при нагревании в пробирках с отводом в токе аргона при температуре 250–500 °С.

Возникновение магнитного порядка в процессах термообработки полимеров исследовали с помощью вибрационного магнитометра типа Фонера.

Электронные микрофотографии наноматериалов получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе LEO 912AB OMEGA. В каждом случае для установления распределения наночастиц по размерам статистическим методом обрабатывали данные по 50–100 частицам.

Рентгенодифракционные измерения проведены на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\lambda[\text{CuK}\alpha] = 1.54184 \text{ \AA}$) с установленным вторичным монохроматором в интервале углов 2θ 2°–90°, с шагом 0.02° и временем экспозиции 10 с на шаг при комнатной температуре. Фазовый состав определен с помощью программы DIFFRAC EVA¹ и базы порошковых данных PDF-2².

Исследования методом термогравиметрического анализа (ТГА) проводили на приборе Derivatograph-C (MOM, Венгрия) на образцах массой ~15 мг при скорости нагревания 10 °С/мин в атмосфере аргона и на воздухе.

¹DIFFRAC EVA, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2008.

²ICDD, PDF-2/Release 2008.

Результаты и их обсуждение

В работах [7–11] предложен оригинальный подход к получению магнитных наноразмерных композитов, путем структурирования ФП с концевыми реакционноспособными группами в процессе термической обработки. В предшествующих работах ФП получали, используя различные катализаторы полициклоконденсации диацетилферроцена: газообразный хлористый водород [7], *n*-толуолсульфокислоту (*n*-ТСК) [8–11], $\text{SiCl}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [8], и различные условия, в том числе сверхкритический диоксид углерода (СК-CO_2), а также широкий интервал температур синтеза от 20 до 200 °С [9]. Усовершенствование методики синтеза приве-

ло к замене газообразного HCl на *n*-ТСК в качестве катализатора.

В настоящей работе проведено исследование ФП и магнитных наноматериалов на их основе с использованием методов ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенодифракционного исследования и термогравиметрии (ТГА).

При использовании в качестве катализатора *n*-ТСК синтез ФП проводили при нагревании, в качестве катализирующего агента использовали триэтилортоформат, который одновременно являлся и растворителем (рис. 1). Схема реакции идеализирована, так как в процессе синтеза образуются также дефектные дипноновые (β -метилхалконовые) и другие фрагменты.

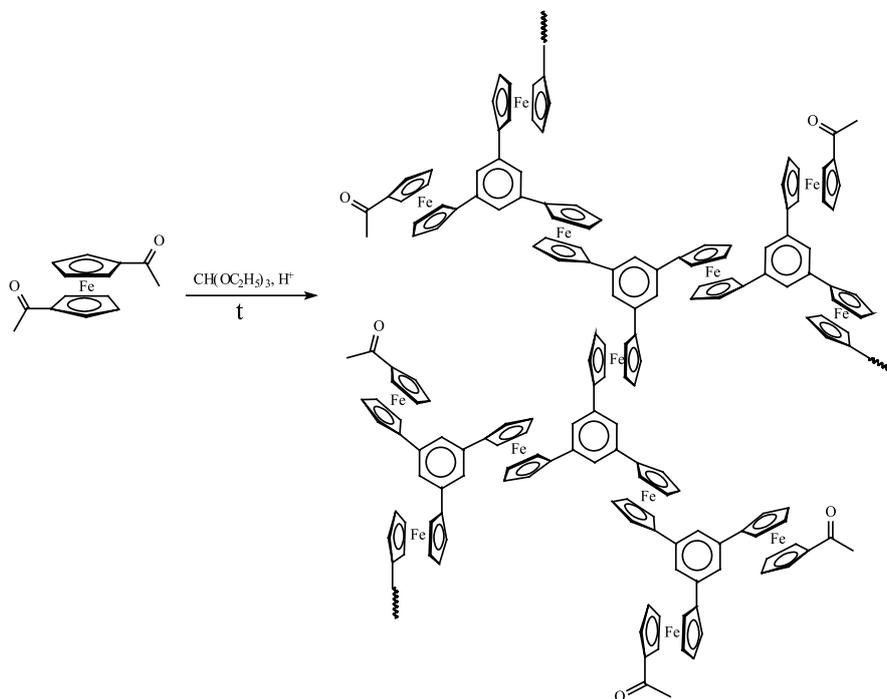


Рис. 1. Синтез ФП из диацетилферроцена.

Было показано, что в этих условиях с увеличением продолжительности и с повышением температуры реакции происходило увеличение суммарного выхода растворимого и нерастворимого ФП до 80% (табл.1). Увеличение выдержки реакционного раствора при комнатной температуре до выделения полимера от 0 до 20 ч также приводило к возрастанию выхода (табл. 1, ФП-3 – ФП-5). При температуре синтеза 100 °С и 10%-ной концентрации катализатора получен максимальный выход ФП (70%), тогда как при 20%-ном содержании *n*-ТСК максимальный выход получен при 140 °С, который суммарно составил 78%. Следует отметить, что во всех случаях полученные полимеры были ограниченно растворимы в органических растворителях, и количество растворимой части росло с увеличением продолжительности выдержки до выделения полимера и количества используемого катализатора (ФП-6 и

ФП-7). Содержание Fe в полимерах, как правило, совпадает с расчетным. По данным элементного анализа во всех образцах полимеров обнаружено присутствие серы в количестве ~1–3%, которое обусловлено, по-видимому, химическим связыванием *n*-ТСК с полимером, что объясняет заниженные значения содержания углерода и железа. Полученные полимеры представляли собой твердые порошки темно-коричневого цвета, ограниченно растворимые в органических растворителях (диоксан, хлористый метилен, бензол, хлороформ).

В ИК-спектрах ФП (в качестве примера приведен ИК-спектр ФП-4, табл. 1) наблюдается полоса валентных С–С-колебаний в области 1602 cm^{-1} , характерная для 1,3,5-замещенного бензольного кольца (рис. 2). Также присутствуют полосы, характерные для ферроценовых фрагментов (полоса валентных СН-колебаний средней интенсивности в

Таблица 1. Условия синтеза и свойства ФП

Полимер	Количество катализатора, %	Температура	Продолжительность синтеза, ч*	Выход** раств./нераств., %	$\eta_{\text{пр}}$ в CH_2Cl_2 , дл/г	Элементный анализ***, %		
						C	H	Fe
ФП-1	10	70	2.5+40	12/14	0.06	66.51	4.86	20.69
ФП-2	10	70	5+20	12/16	-	65.64	4.91	20.02
ФП-3	10	100	2+0	2/18	-	64.95	4.73	12.85
ФП-4	10	100	2+12	20/25	0.04	63.81	5.45	18.55
ФП-5	10	100	2+20	62/8	0.08	62.06	5.40	19.22
ФП-6	10	140	2+20	8/42	-	64.23	4.83	13.71
ФП-7	20	140	2+20	66/12	0.11	67.58	5.96	19.40

* Первая цифра – при нагревании, вторая – при комнатной температуре.

** В числителе – растворимой, в знаменателе – нерастворимой части.

*** Рассчитано для $\text{C}_{1.26}\text{H}_{1.02}\text{Fe}_9\text{O}_6$, %: C 66.88; H 4.54; Fe 22.21.

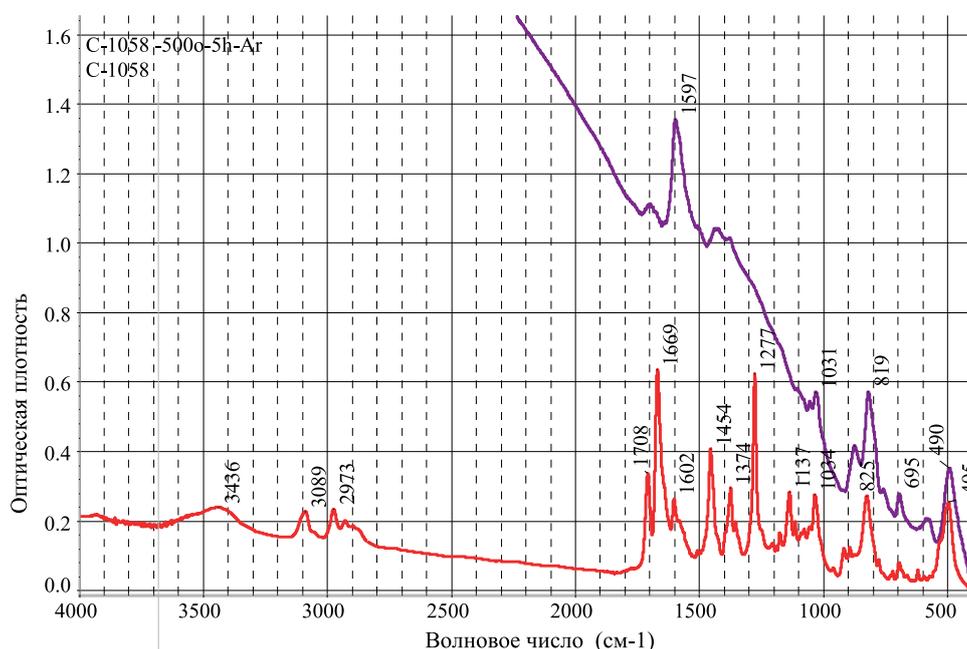


Рис. 2. ИК-спектры ФП-4 до (нижний спектр) и после (верхний спектр) прогрева при 500 °С.

области 3089 см^{-1} , полоса неплоских деформационных колебаний с участием СН -связей замещенного C_p -кольца в области $820\text{--}830\text{ см}^{-1}$, полосы дважды вырожденного антисимметричного валентного колебания Fe-C_p в области 490 см^{-1}). Интенсивные полосы поглощения в области 1277 см^{-1} соответствуют симметричным валентным C-C -колебаниям дизамещенных C_p -колец, а интенсивные полосы в области 1669 и 1708 см^{-1} можно отнести к валентным C=O -колебаниям дипноновых фрагментов и концевых ацетильных групп.

Нагревание полимеров, содержащих реакционноспособные концевые ацетильные группы, при 500 °C практически приводило к исчезновению полос, относящихся к дефектным фрагментам и концевым группам, и увеличению доли 1,3,5-замещенных бензольных колец, о чем можно было судить по значи-

тельному возрастанию интенсивности полосы валентных C=C -колебаний при 1597 см^{-1} в ИК-спектрах. Также растет фоновое поглощение, что может свидетельствовать об изменении структуры полимера, появлению магнитных частиц. После прогрева при 1000 °C спектр представляет собой сплошное поглощение, возможно, вследствие увеличения количества магнитных или проводящих фрагментов.

Прогрев образцов ФП при 1000 °C приводил к дополнительному сшиванию цепей полимера, что сопровождалось возникновением кристаллических железосодержащих магнитных наночастиц. Механизм их формирования включал твердофазное термическое превращение макромолекулярных ферроценсодержащих фрагментов, когда в одном процессе, наряду с образованием металлосодержащих наночастиц, одновременно происходила их стабилизация

матрицей полимера. Можно выделить три основных стадии образования железосодержащих наночастиц: 1) термический распад ферроценового фрагмента; 2) образование и рост наночастиц; 3) превращение демецелизированных C_p -лигандов и бензольных колец, сопровождающееся сшиванием полифенилена, в стабилизирующую наночастицу оболочку.

При сравнении магнитных свойств ФП (рис. 3) обнаружено, что их намагниченность зависит от температуры синтеза и термообработки. Из рис. 3 видно, что образование магнитоупорядоченной фазы для

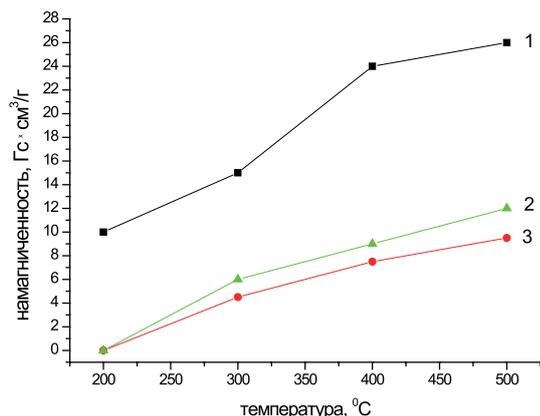


Рис. 3. Зависимость намагниченности образцов ФП от температуры синтеза: кривая 1 – ФП-5; кривая 2 – ФП-6; кривая 3 – ФП-1.

По данным ПЭМ, в прогретых образцах присутствуют равномерно распределенные в матрице полимера железосодержащие наночастицы со среднестатистическим размером от 8 до 26 нм в зависимости от условий синтеза и температуры прогрева.

Следует отметить, что с повышением температуры прогрева с 250 до 500 °C для полимеров, полученных в присутствии 10% *n*-ТСК, происходило возрастание размера наночастиц от 8 до 26 нм. На рис. 5 приведены

ФП-5, полученного при температуре 100 °C, происходит уже при температуре 200 °C, и максимальная намагниченность составляет 26 Гс·см³/г.

Для образца ФП-7, синтезированного при температуре 140 °C в присутствии 20% *n*-ТСК, образование магнитоупорядоченной фазы начинается при прогреве в магнитометре от 500 °C, причем в интервале температур 600–700 °C происходит скачкообразный рост намагниченности насыщения, и при 800 °C намагниченность достигает максимального значения 32 Гс·см³/г (рис. 4).

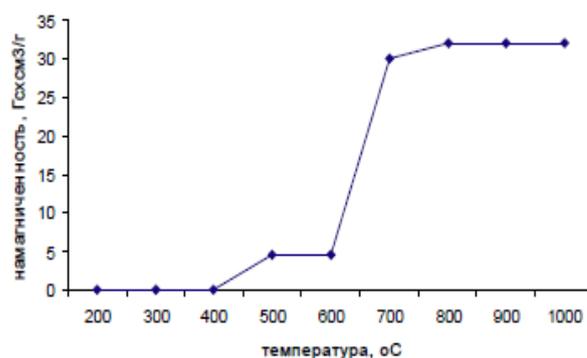


Рис. 4. Зависимости намагниченности образца ФП-7 от температуры прогрева.

электронные микрофотографии образцов ФП-2, ФП-3 и ФП-5, имеющих близкое строение, прогретых при разных температурах.

Среднестатистический размер наночастиц ФП-7, полученного с 20% *n*-ТСК и прогретого при 500 °C, был меньше и составил 10.6 нм, с ростом температуры прогрева до 700 °C он уменьшался до 6.3 нм, что, по-видимому, связано с деструктивными процессами в матрице (рис. 6)

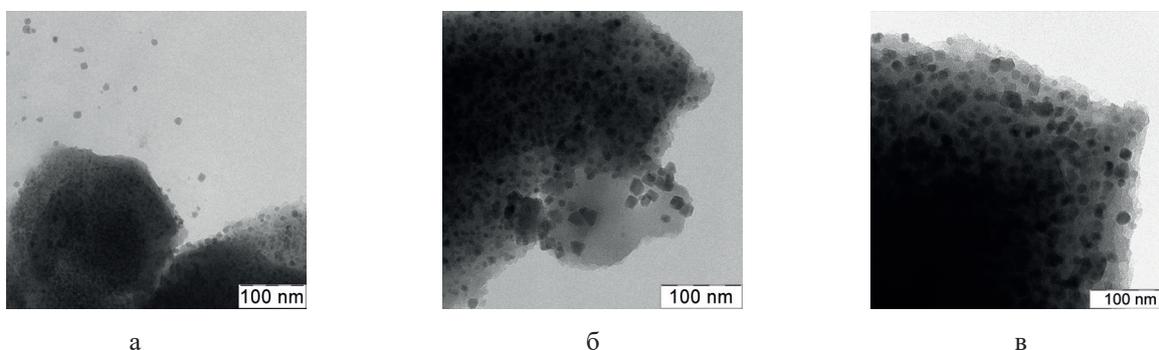


Рис. 5. ПЭМ-микрофотографии ФП, после прогрева в аргоне:

- а) ФП-2, при 250 °C в течение 2 ч, среднестатистический размер наночастиц – 8 нм; в течение 1 ч: б) ФП-3, при 350 °C, среднестатистический размер наночастиц – 14 нм;
- в) ФП-5, при 500 °C, среднестатистический размер наночастиц – 26 нм.

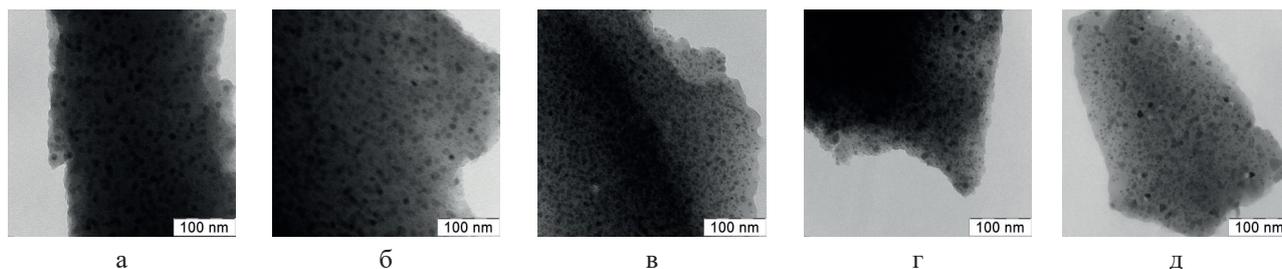


Рис. 6. ПЭМ-микрофотографии ФП-7 после прогрева в ячейке магнитометра в течение 1 ч:
 а) при 500 °С, среднестатистический размер наночастиц – 10.6 нм;
 б) при 600 °С, среднестатистический размер наночастиц – 9.2 нм;
 в) при 650 °С, среднестатистический размер наночастиц – 6.9 нм;
 г) при 675 °С, среднестатистический размер наночастиц – 6.7 нм;
 д) при 700 °С, среднестатистический размер наночастиц – 6.3 нм.

В зависимости от температуры прогрева наряду с изменением размера магнитных наночастиц изменялся и их состав. Рентгенодифракционное исследование об-

разца ФП-4 показало, что железо в образце, прогретом при 500 °С, присутствует исключительно в форме Fe_3O_4 (рис. 7).

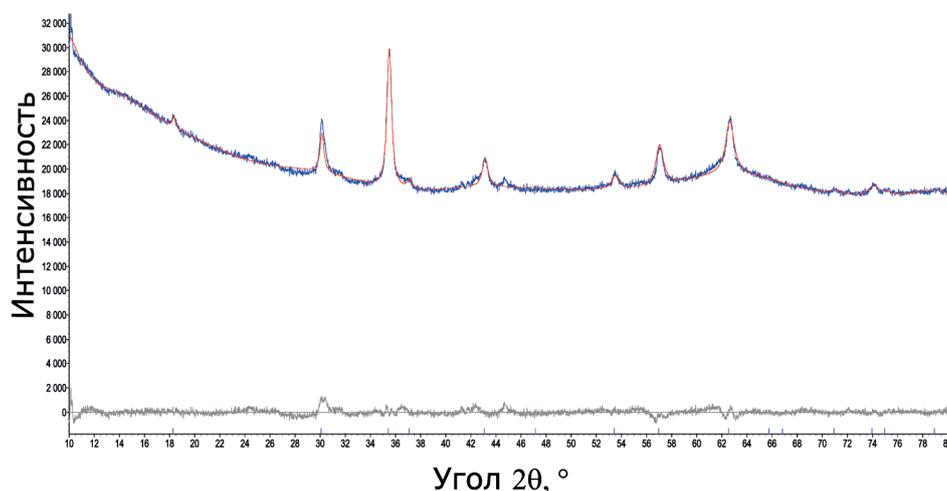


Рис. 7. Дифрактограмма образца ФП-4, прогретого в аргоне при 500 °С в течение 4 ч.

С повышением температуры прогрева состав образцов становился более сложным. На рис. 8 приведены дифрактограммы образцов ФП-7, прогретых при температуре 600 и 675 °С в ячейке магнитометра. Образцы состояли в основном из магнетита Fe_3O_4 , цементита Fe_3C и вюстита $Fe_{0.97}O$. Образец, прогретый при 600 °С,

содержал 45% Fe_3O_4 , 25% Fe_3C и 30% $Fe_{0.97}O$, а образец, прогретый при 675 °С – 10% Fe_3O_4 , 65% Fe_3C и 25% $Fe_{0.97}O$. Из-за сильного перекрытия линий определить размер кристаллитов в этих образцах не представлялось возможным, но он составлял менее 10 нм для всех компонентов.

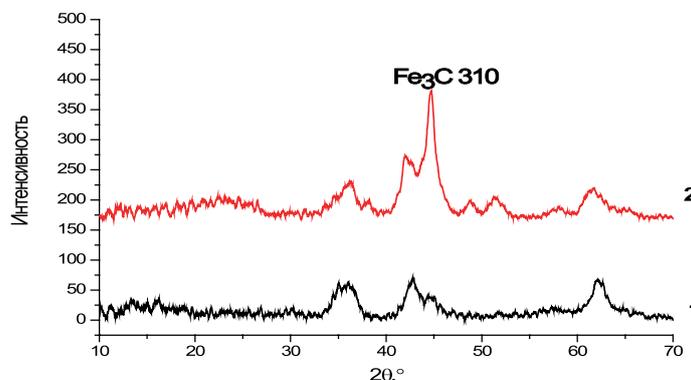


Рис. 8. Дифрактограмма образца ФП-7, прогретого в ячейке магнитометра при 600 °С (1) и 675 °С (2), с вычтенным фоном. Обозначена наиболее интенсивная линия цементита, остальные линии отвечают вюститу и магнетиту.

Результаты прогрева образцов ФП-4 и ФП-7 при различных температурах и продолжительности приведены в табл. 2. Из данных таблицы видно, что для ФП-7 выход наноматериалов с ростом температуры прогрева незначительно уменьшается, но даже при температуре 1000 °С составляет 69%. Для ФП-4, синтезированного в присутствии 10% *n*-ТСК, содержание углерода и водо-

рода уменьшается с ростом температуры, а содержание железа возрастает и достигает 32%. Для ФП-7, полученного в присутствии 20% *n*-ТСК, с ростом температуры происходит увеличение содержания углерода до 10% и железа и заметное уменьшение содержания водорода. И в том, и другом случае количество кислорода достаточно для формирования стехиометрического оксида Fe_3O_4 .

Таблица 2. Влияние условий прогрева на выход, намагничённость и элементный состав образцов ФП-4 и ФП-7

Полимер	Температура, °С	Продолжительность, ч	Выход, %	Намагничённость, Гс·см ³ /г	Элементный анализ %		
					С	Н	Fe
ФП-4	250	1	76	-	49.94	3.98	27.48
ФП-4	350	1	81	3.5	33.47	3.31	32.37
ФП-7	500	2	71	4.5	67.45	4.71	19.80
ФП-7	700	1	69	31.8	70.70	1.23	20.30
ФП-7	1000	1	65	32	71.55	0.88	21.40

Термические свойства ФП-7 исследовали методом ТГА в атмосфере аргона. Соответствующие термогравиметрические кривые представлены на рис. 9. Видно, что при нагревании в инертной атмосфере исходный образец достаточно равномерно теряет массу в температурном интервале 180–500 °С. Температура 500 °С совпадает с началом проявления и магнитных свойств, как было показано выше. Также были исследованы два прогретых образца. Один – в атмосфере аргона при 500 °С в течение 2 ч, другой был взят после прогрева в ячейке магнитометра во время эксперимента по определению

магнитных свойств, при прогреве до 600 °С. Видно, что температурная область термического разложения для этих образцов одинакова и потеря массы образцами протекает преимущественно в области 600 °С. Однако для образца, прогретого в аргоне, наблюдается большее количество твердого остатка и отсутствует потеря массы в области более низких температур. Это указывает на более полную завершённость химических превращений в полимере, полученном при 140 °С, и формирование более плотной сетчатой структуры при его термической обработке в таких условиях.

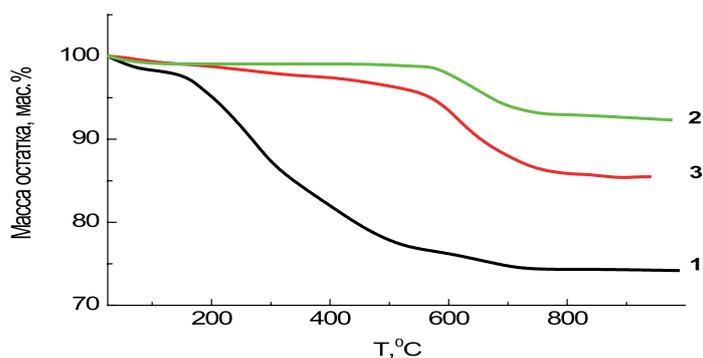


Рис. 9. Кривые ТГА для образцов ФП-7: исходного (кривая 1) и прогретых в аргоне при 500 °С (кривая 2) и при 600 °С (кривая 3) в измерительной ячейке магнетометра.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены новые магнитные наноматериалы на основе высоковетвленных ферроценсодержащих полимеров. Методом ПЭМ определены среднестатистические размеры наночастиц, содержащихся в матрице структурированного полимера. Показана принципиальная возможность контроля размера и

состава наночастиц, а также их намагничённости в зависимости от условий получения и температуры структурирования полимеров.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников ИНЭОС РАН к.х.н. Клименкову З.С. за съёмку ИК-спектров и д.х.н. Абрамчука С.С. за выполнение ПЭМ.

Список литературы:

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 539–574.
3. Gudoshnikov S., Lyubimov B., Matveets L., Ranchinski M., Usov N., Gubin S., Yurkov G., Snigirev O., Volkov I. Magnetic properties of Fe-based nanoparticle assembly // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. V. 258-259. P. 54–56.
4. Hayashi K., Sakamoto W., Yogo T. Magnetic and rheological properties of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticle/organic hybrid // *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. V. 321. № 5. P. 450–457.
5. Kawamura M., Sato K. Magnetic nanoparticle-supported crown ethers // *Chem. Commun.* 2007. V. 32. P. 3404–3405.
6. Muller J.-L., Klankermayer J., Leitner W. Poly(ethylene glycol) stabilized Co nanoparticles as highly active and selective catalysts for the Pauson-Khand reaction // *Chem. Commun.* 2007. V. 38. P. 1939–1941.
7. Дворикова Р.А., Антипов Б.Г., Клеменкова З.С., Шандицев В.А., Прокофьев А.И., Петровский П.В., Русанов А.Л., Коршак Ю.В. Синтез и исследование электромагнитных свойств новых ферроценсодержащих полимеров полифениленового типа // *Высокомолек. соед. Серия А.* 2005. Т. 47. № 11. С. 1925–1931.
8. Дворикова Р.А., Никитин Л.Н., Коршак Ю.В., Шандицев В.А., Русанов А.Л., Абрамчук С.С., Хохлов А.Р. Новые магнитные наноматериалы на основе высоковетвленных ферроценсодержащих полифениленов, синтезированных в жидком и сверхкритическом диоксиде углерода // *Доклады Академии наук.* 2008. Т. 422. № 3. С. 334–338.
9. Дворикова Р.А., Никитин Л.Н., Коршак Ю.В., Бuzин М.И., Шандицев В.А., Корлюков А.А., Бушмаринов И.С., Абрамчук С.С., Русанов А.Л., Хохлов А.Р. Ферроценсодержащие полифенилены как прекурсоры магнитных наноматериалов // *Российские нанотехнологии.* 2010. Т. 5. № 9-10. С. 94–100.
10. Дворикова Р.А., Коршак Ю.В., Никитин Л.Н., Шандицев В.А., Бuzин М.И., Клеменкова З.С., Коварский А.Л., Каспаров В.В. Некоторые физико-химические и магнитные характеристики нанокомпозитов на основе ферроценсодержащих полимеров // *Новое в полимерах и полимерных композитах.* 2012. № 2. С. 79–85.
11. Dvorikova R.A., Korshak Yu.V., Nikitin L.N., Buzin M.I., Shanditsev V.A., Klemenkova Z.C., Rusanov A.L., Khokhlov A.R., Lappas A., Kostopoulou A. New

References:

1. Pomogaylo A.D., Rosenberg A.S., Uflyand I.E. Metal nanoparticles in polymers. Moscow: Khimiya Publ., 2000. 672 p. (in Russ.)
2. Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu. Magnetic nanoparticles: Preparation, structure and properties. *Russ. Chem. Rev.* 2005; 74 (6): 489-520.
3. Gudoshnikov S., Lyubimov B., Matveets L., Ranchinski M., Usov N., Gubin S., Yurkov G., Snigirev O., Volkov I. Magnetic properties of Fe-based nanoparticle assembly. *J. Magn. Magn. Mater.* 2003; 258-259: 54-56.
4. Hayashi K., Sakamoto W., Yogo T. Magnetic and rheological properties of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticle/organic hybrid. *J. Magn. Magn. Mater.* 2009; 321(5): 450-457.
5. Kawamura M., Sato K. Magnetic nanoparticle-supported crown ethers. *Chem. Commun.* 2007; 32: 3404-3405.
6. Muller J.-L., Klankermayer J., Leitner W. Poly(ethylene glycol) stabilized Co nanoparticles as highly active and selective catalysts for the Pauson-Khand reaction. *Chem. Commun.* 2007; 38: 1939-1941.
7. Dvorikova R.A., Antipov B.G., Klemenkova Z.S., Shanditsev V.A., Prokofev A.I., Petrovskii P.V., Rusanov A.L., Korshak Yu.V. Synthesis and investigation of electromagnetic properties of new ferrocene-containing polyphenylenes. *Vysokomol. soedin. Ser. A.* 2005; 47(11), 1925–1931 (in Russ.) [*Polym. Sci., Ser. A.* 2005; 47(11): 1135-1140].
8. Dvorikova R.A., Nikitin L.N., Korshak Yu.V., Shanditsev V.A., Rusanov A.L., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R. New magnetic nanomaterials based on hyperbranched ferrocene-containing polyphenylenes synthesized in sub- and supercritical carbon dioxide. *Dokl. Akad. nauk.* 2008; 422(3): 334-338 (in Russ.) [*Dokl. Chem.* 2008; 422 (Part 1): 231-235].
9. Dvorikova R.A., Nikitin L.N., Buzin M.I., Shanditsev V.A., Korlyukov A.A., Bushmarinov I.S., Abramchuk S.S., Rusanov A.L., Khokhlov A.R., Korshak Y.V. Ferrocene-containing polyphenylenes as precursors of magnetic nanomaterials. *Rossiyskiye nanotekhnologii.* 2010; 5(9-10): 94-100. [*Nanotechnologies in Russia.* 2010; 5(9-10): 647-655].
10. Dvorikova R.A., Korshak Yu.V., Nikitin L.N., Shanditsev V.A., Buzin M.I., Klemenkova Z.C., Kovarskii A.L., Kasparov V.V. Some physico-chemical and magnetic characteristics of nanocomposites based on ferrocene-containing polymers. *Novoye v polimerakh i polimernykh kompozitakh* (New in Polymers and Polymer Composites). 2012; (2): 79-85. (in Russ.)
11. Dvorikova R.A., Korshak Yu.V., Nikitin L.N., Buzin M.I., Shanditsev V.A., Klemenkova Z.C., Rusanov A.L., Khokhlov A.R., Lappas A., Kostopoulou A. New magnetic nanoparticles in polymers. *Engineering of*

magnetic nanoparticles in polymers. *Engineering of Polymers and Chemical Complexity. New Approaches, Limitations, and Control* // Ed. by W.W. Focke, H.-J. Radosch, G.E. Zaikov, A.K. Haghi. Apple Academic Press, Inc. 2014, Vol. 2. Chapter 7. Toronto New Jersey. P. 145-160.

12. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Гринберг К.И. Методы элементоорганической химии. Ферроцен. М.: Наука, 1983. 544 с.

13. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. В.В. Коршака. М.: Наука, 1980. 271 с.

Polymers and Chemical Complexity. New Approaches, Limitations, and Control. Ed. by W.W. Focke, H.-J. Radosch, G.E. Zaikov, A.K. Haghi. Apple Academic Press, Inc. 2014, Vol. 2. Chapter 7. Toronto New Jersey. P. 145-160.

12. Perevalova E.G., Reshetova MD, Grinberg K.I. *Methods of organoelemental chemistry. Ferrocene*. Moscow: Nauka Publ., 1983. 544 p. (in Russ.)

13. *Advances in the field of synthesis of organoelement polymers* / Ed. V.V. Korshak. Moscow: Nauka Publ., 1980. 271 p. (in Russ.)

Об авторах:

Дворикова Раиса Алексеевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (119991, Москва, ул. Вавилова, 28). E-mail: rad@ineos.ac.ru

Васнёв Валерий Александрович, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, главный научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (119991, Москва, ул. Вавилова, 28). E-mail: vasnev@ineos.ac.ru

Корлюков Александр Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (119991, Москва, ул. Вавилова, 28). E-mail: alex@xrmlab.ineos.ac.ru

Бузин Михаил Игоревич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (119991, Москва, ул. Вавилова, 28). E-mail: buzin@ineos.ac.ru

About the authors:

Raisa A. Dvorikova, Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS) (28, Vavilov St., Moscow, 119991, Russia). E-mail: rad@ineos.ac.ru

Valeriy A. Vasnev, D.Sc. (Chemistry), Professor, Honored Worker of Science of the Russian Federation, Chief Researcher of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS) (28, Vavilov St., Moscow, 119991, Russia). E-mail: vasnev@ineos.ac.ru

Alexander A. Korlyukov, D.Sc. (Chemistry), Leading Researcher of the Laboratory of X-Ray Diffraction Studies, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Science (INEOS) (28, Vavilov St., Moscow, 119991, Russia). E-mail: alex@xrmlab.ineos.ac.ru

Mikhail I. Buzin, Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher of the Laboratory of Polymer Physics, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS) (28, Vavilov St., Moscow, 119991, Russia). E-mail: buzin@ineos.ac.ru

Для цитирования: Дворикова Р.А., Васнёв В.А., Корлюков А.А., Бузин М.И. Магнитные и термические свойства наноматериалов на основе высоковетвленных ферроценсодержащих полимеров // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 5. С. 49–57. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-49-57

For citation: Dvorikova R.A., Vasnev V.A., Korlyukov A.A., Buzin M.I. Magnetic and thermal properties of nanomaterials based on highly branched ferrocene-containing polymers. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5): 49-57. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-49-57

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

УДК 678.7

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-58-66

**ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ЭМУЛЬГАТОРА
В БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКАХ НА СВОЙСТВА
ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

А.О. Евдокимов[@], А.М. Буканов, Л.Р. Люсова, А.В. Петроградский

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

[@]Автор для переписки, e-mail: alexander-yevdokimov@yandex.ru

В настоящей работе рассмотрены свойства ряда коммерчески доступных бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) российского производства, имеющих примерно одинаковое содержание нитрила акриловой кислоты (НАК) в составе молекулы (26–33%), но различающихся по способу синтеза и выделения. Была произведена оценка влияния остаточных количеств эмульгатора, а также дополнительно введенных в смеси в качестве технологических добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) – канифоли и стеариновой кислоты – на ряд свойств БНК. Были определены технологические свойства модельных смесей на основе данных каучуков, а именно вязкость по Муни, минимальный и максимальный крутящие моменты подвулканизации, время подвулканизации. Было показано, что как остаточные количества эмульгатора, так и добавленные ПАВ снижают вязкость смесей и увеличивают время вулканизации. Было отмечено, что действие канифоли отлично от действия стеариновой кислоты. В частности, стеариновая кислота в большей степени влияет на снижение вязкости, действуя как межструктурный пластификатор. Были определены физико-механические свойства вулканизатов на основе рассматриваемых смесей. Было показано, что влияние ПАВ на прочностные характеристики резин незначительно и находится в пределах погрешности измерения. Тем не менее, каучуки, полученные с применением разных эмульгаторов, существенно различаются по данным показателям и не могут быть взаимозаменяемыми без изменения рецептуры резиновых смесей и технологических параметров их переработки. Также были проведены исследования стойкости вулканизатов к действию органических растворителей и воды. Было показано значительное снижение стойкости к действию неполярных растворителей вулканизатов, содержащих остаточные количества эмульгатора, а также выявлена тенденция таких вулканизатов к увеличению степени набухания.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильные каучуки, эмульгатор, ПАВ, канифоль, стеариновая кислота, технологические свойства, физико-механические свойства.

**THE INFLUENCE OF RESIDUE EMULSIFIER AMOUNTS ON PROPERTIES
OF NITRILE RUBBERS AND ELASTOMERIC MATERIALS BASED ON THEM**

A.O. Evdokimov[@], A.M. Bukanov, L.R. Lyusova, A.V. Petrogradsky

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

[@]Corresponding author e-mail: alexander-yevdokimov@yandex.ru

The paper considers the properties of a number of commercially available Russian nitrile-butadiene rubbers (NBR) containing approximately the equal acrylonitrile amount (from 26 to 33%) in the macromolecule, but differing in the method of synthesis and isolation. The assessment of the influence of residual emulsifier content and also such surfactants as rosin and stearic acid introduced as technological additives on some NBR properties was performed. The technological properties of model compounds based on these NBR, in particular, Mooney viscosity, minimal and maximal torques during curing, and scorching time were determined. It was shown that both residual emulsifier amounts and introduced surfactants decrease the viscosity of the compounds and increase the curing time. It was noted that rosin acts in a different manner in comparison with stearic acid. In particular, stearic acid acting as an interstructural plasticizer affects viscosity decrease in a greater degree. The mechanical performance of vulcanizates based on rubber compounds considered in the paper was also determined. It was shown that the surfactants effect on the mechanical properties is negligible and is within the measurement accuracy. Nevertheless, the NBRs obtained with various emulsifiers differ essentially and can't be replaceable without revising both the rubber compounds recipes and processing parameters. The vulcanizates resistance to some organic solvents and water was also studied. It was shown that the acrylonitrile content in the rubber macromolecule is the key factor affecting the resistance to non-polar solvents. At the same time it was found that the vulcanizates containing residual emulsifier amounts tend to the swelling index increase. In general, the surfactants effect on the swelling index is ambiguous, and it requires deeper research.

Keywords: butadiene-nitrile rubber, emulsifier, surfactant, rosin, stearic acid, technological properties, stress-strain behavior.

Введение

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) – наиболее распространенные каучуки специального назначения. Обладая высокой стойкостью к действию масел и нефтепродуктов, эти каучуки нашли широкое применение в изготовлении резинотехнических изделий, работающих в контакте с агрессивными средами. Современный ассортимент бутадиен-нитрильных каучуков представлен большим количеством марок как отечественного, так и импортного происхождения, полученных различными способами и обладающих различными техническими характеристиками. Как и все каучуки эмульсионной полимеризации, БНК содержат значительные количества некаучуковых компонентов, среди которых большую часть составляют невымываемые из каучука остатки эмульгаторов, которые относятся к поверхностно-активным веществам (ПАВ). Остаточные количества эмульгаторов в каучуке оказывают значительное влияние как на технологические свойства каучука и резиновых смесей, так и на эксплуатационные свойства резиновых изделий [1–3].

Ранее в работах [4, 5] авторами затрагивалась тема влияния ПАВ на свойства БНК с содержанием нитрила акриловой кислоты (НАК) 40%, синтезированных с применением различных эмульгаторов. Целью данной работы было изучение и оценка влияния остаточных количеств эмульгаторов и их производных на технологические свойства БНК и технические свойства резин на их основе.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны следующие марки БНК со средним содержанием

НАК 26–30%, полученные с применением различных эмульгаторов и коагулянтов:

- СКН-26СНТ и СКН-26СМ получают с применением сульфатного эмульгатора, который практически полностью вымывается в процессе выделения каучука из латекса.
- Каучук БНКС-28АМН получают с эмульгатором на основе солей жирных кислот и выделяют из латекса с помощью солей двухвалентных металлов, что приводит к образованию продуктов взаимодействия эмульгатора и коагулянта – малорастворимых солей жирных кислот.
- Каучуки СКН-3365Э и СКН-2665 выделяют из латекса бессолевым методом, они содержат в своем составе комплексное соединение, которое образуется при взаимодействии эмульгатора – солей жирных кислот и коагулятора – четвертичных аммониевых оснований.

Резиновые смеси изготавливали по следующей рецептуре: каучука – 100 масс. ч., оксида цинка – 5 масс. ч., сульфенамида Ц – 1.2 масс. ч., технического углерода П-514 – 50 масс. ч., серы – 2 масс. ч.

В качестве ПАВ использовали стеариновую кислоту и канифоль, которые вводили в модельные смеси на основе различных типов БНК. Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах по общепринятым требованиям и вулканизовали в гидравлическом прессе при оптимальном времени вулканизации, определенном для каждой резиновой смеси.

Вязкость определяли на вискозиметре Муни при температуре 120 °С.

Кинетику вулканизации изучали с помощью вискозиметра Муни и биконического безроторного

реометра RPA 2000 при температурах 120 и 150 °С соответственно.

Прочностные свойства резин при растяжении и сопротивление раздиру определяли по ГОСТ 270-75 и ГОСТ 262-93, эластичность по упругому отскоку – по ГОСТ 27110-86.

Твердость определяли по шкале Шора А в соответствии с ГОСТ 263-75.

Стойкость к набуханию вулканизатов в жидких средах различной природы определяли по ГОСТ 9030-74, метод А. В качестве сред для набухания использовали гептан, толуол, метилацетат и воду.

Результаты и их обсуждение

Было изучено влияние канифоли и стеариновой кислоты на вязкость по Муни (табл. 1). Как видно из данных, представленных в табл. 1, наибольшая вязкость характерна для смеси на основе каучука СКН-26СНТ, что, предположительно, обусловлено более высокой молекулярной массой по сравнению

с другими каучуками. При добавлении канифоли и стеариновой кислоты снижается вязкость всех исследуемых смесей. Это может быть объяснено тем, что обладающие ограниченным сродством к БНК канифоль и стеариновая кислота проявляют свойства межструктурных пластификаторов. Поскольку данные эмульгаторы относятся к ПАВ и обладают бифильностью, они могут сорбироваться на поверхности надмолекулярных структур каучука, облегчая перемещение этих структур друг относительно друга [6, 7]. Молекулы стеариновой кислоты и канифольевых кислот имеют сходный количественный состав, но значительно отличаются по своему строению. Линейная молекула стеариновой кислоты обладает большей гибкостью, чем полициклические молекулы кислот канифоли. Поэтому, вероятно, стеариновая кислота сильнее влияет на снижение вязкости. Так, в каучуке СКН-26 СМ при добавлении 1 масс. ч. канифоли вязкость снижается на 4.62%, а при добавлении 1 масс. ч. стеариновой кислоты – на 9.23%.

Таблица 1. Влияние содержания канифоли и стеариновой кислоты на вязкость по Муни резиновых смесей на основе различных типов БНК

Каучук	Содержание канифоли, масс. ч.	Содержание стеариновой кислоты, масс. ч.	Вязкость 1+4 (120 °С), ед. Муни	Ошибка эксперимента V, %	τ_{15° , мин	τ_{135° , мин	Δt , мин
СКН-26СНТ	0	0	114	5.6	18	21	3
	1	0	113	5.8	20	22	2
	2	0	104	5.9	20	22	2
	0	1	108	6.4	21	23	2
	0	2	101	6.7	26	29	3
БНКС-28АМН	0	0	66	7.4	19	21	2
	1	0	59	8.4	18	19	1
	2	0	57	7.8	18	19	1
	0	1	58	9.1	21	23	2
	0	2	54	8.7	23	25	2
СКН-3365Э	0	0	73	6.7	18	19	1
	1	0	67	7.3	21	23	2
	2	0	63	7.8	20	22	2
	0	1	61	7.5	20	22	2
	0	2	57	8.3	26	28	2
СКН-26СМ	0	0	65	5.6	16	19	3
	1	0	62	6.1	17	19	2
	2	0	59	6.2	17	18	1
	0	1	59	6.5	20	22	2
	0	2	54	6.3	22	24	2
СКН-2665	0	0	57	6.8	16	18	2
	1	0	56	7.4	19	20	1
	2	0	55	7.1	18	19	1
	0	1	55	7.4	24	26	2
	0	2	53	7.5	27	29	2

Полученные данные хорошо согласуются с результатами определения крутящего момента при подвулканизации S'_{\min} , также являющегося показателем вязкости резиновых смесей.

Можно видеть, что наиболее высоким крутящим моментом при начале подвулканизации и, следовательно, вязкостью обладает смесь на основе СКН-26СНТ. Смеси на основе БНКС-28АМН, СКН-3365Э

и СКН-26СМ показывают приблизительно равные значения S'_{\min} , которые ниже, чем у СКН-26СНТ, но выше, чем у СКН-2665. С увеличением содержания канифоли и стеариновой кислоты наблюдается некоторое снижение значения вязкости. Смеси на основе БНКС-28АМН, СКН-3365Э, СКН-26СМ, СКН-2665 показывают сходные значения, незначительно уменьшающиеся с увеличением содержания добавок.

Таблица 2. Минимальный и максимальный крутящие моменты, время подвулканизации и время оптимума вулканизации

Каучук	Содержание канифоли, масс. ч.	Содержание стеариновой кислоты, масс. ч.	S'_{\min} , дН·м	V, %	S'_{\max} , дН·м	V, %	$\Delta S'$, дН·м	$\tan D$ (S'_{\min})	$\tan D$ (S'_{\max})	$\tau_{c(10)}$, мин	$\tau_{c(90)}$, мин
СКН-26СНТ	0	0	4.35	0.97	27.72	1.00	23.37	0.557	0.043	2.64	9.26
	1	0	4.40	1.21	26.34	1.18	21.94	0.553	0.054	2.77	10.82
	2	0	4.01	1.30	24.79	1.29	20.78	0.567	0.058	2.67	17.66
	0	1	4.33	1.31	28.51	1.33	24.18	0.551	0.040	2.83	6.14
	0	2	4.18	1.29	27.45	1.28	23.27	0.557	0.044	3.30	7.70
БНКС-28АМН	0	0	2.12	1.43	24.63	1.41	22.51	0.638	0.056	2.88	10.70
	1	0	2.05	1.51	21.92	1.47	19.87	0.658	0.066	2.69	9.60
	2	0	1.88	1.50	20.18	1.48	18.30	0.679	0.073	2.51	10.48
	0	1	2.10	1.49	23.27	1.52	21.17	0.648	0.053	3.04	8.41
	0	2	2.06	1.62	22.74	1.57	20.68	0.643	0.053	3.28	8.93
СКН-3365Э	0	0	2.05	1.36	24.38	1.29	22.33	0.659	0.065	2.76	14.30
	1	0	1.86	1.40	20.86	1.37	19.00	0.680	0.079	2.62	15.34
	2	0	1.67	1.42	19.04	1.37	17.37	0.712	0.084	2.47	16.43
	0	1	1.89	1.39	22.25	1.38	20.36	0.667	0.060	2.89	11.70
	0	2	1.87	1.47	21.75	1.43	19.88	0.650	0.059	3.27	11.83
СКН-26СМ	0	0	2.04	0.95	23.82	0.94	21.78	0.731	0.045	2.27	8.68
	1	0	1.97	0.99	21.98	1.01	20.01	0.752	0.051	2.24	10.39
	2	0	1.89	1.06	20.47	1.07	18.58	0.772	0.061	2.15	13.53
	0	1	1.98	1.05	25.29	1.11	23.31	0.737	0.041	2.31	6.20
	0	2	1.87	1.11	25.08	1.10	23.21	0.757	0.041	2.55	7.83
СКН-2665	0	0	1.82	1.34	21.77	1.28	19.95	0.714	0.061	3.09	10.21
	1	0	1.76	1.38	19.40	1.35	17.64	0.713	0.070	2.84	10.48
	2	0	1.68	1.39	17.75	1.40	16.07	0.732	0.080	2.62	12.16
	0	1	1.78	1.42	20.98	1.37	19.20	0.699	0.055	3.39	8.68
	0	2	1.78	1.40	20.39	1.42	18.61	0.693	0.056	3.99	9.79

Сравнивая крутящие моменты при оптимуме вулканизации, можно видеть, что наибольшую жесткость проявляет резина на основе СКН-26СНТ. Соотношение крутящих моментов для каучуков БНКС-28АМН, СКН-3365Э, СКН-26СМ и СКН-2665 примерно равно соотношению их крутящих моментов при начале подвулканизации. С увеличением содержания канифоли значение момента при оптимуме падает во всех смесях (рис. 1), в то время как с увеличением содержания стеариновой кислоты наблюдается рост этого показателя для смесей на основе каучуков

СКН-26СНТ и СКН-26СМ (рис. 2). Вероятно, это обусловлено действием стеариновой кислоты как активатора вулканизации при добавлении ее в малых количествах [8].

Время подвулканизации τ_{+5} определяли на вискозиметре Муни при 120 °С. Наиболее быстро происходит подвулканизация смесей на основе СКН-26СМ и СКН-2665, более медленно подвулканизируются смеси на основе СКН-26СНТ и СКН-3365Э, а самое большое время подвулканизации показал парафинатный БНКС-28АМН, коагулированный солями двухвалентных ме-

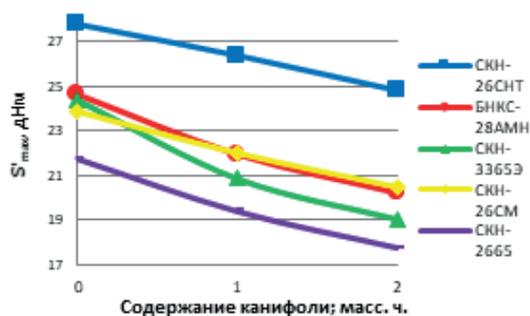


Рис. 1. Зависимость крутящего момента от содержания канифоли при оптимуме вулканизации.

таллов. Дополнительное количество солей жирных кислот оказывает многофункциональное воздействие на резиновую смесь. Они способствуют активации серной вулканизации и улучшают распределение компонентов резиновой смеси, действуя как межструктурные пластификаторы [8]. По-видимому, наличие солей жирных кислот в смеси на основе БНКС-28АМН обуславливает более продолжительное время подвулканизации. С добавлением стеариновой кислоты наблюдается увеличение времени подвулканизации для всех исследуемых смесей. Добавление канифоли к смеси на основе БНКС-28АМН ускоряет подвулканизацию. Для других смесей добавление 1 масс. ч. канифоли несколько замедляет подвулканизацию.

Время подвулканизации, определенное на биколическом безроторном реометре при 150 °С, в целом показывает схожее расположение результатов друг относительно друга за исключением смеси на основе СКН-2665, которая показывает не наименьшее, а наибольшее время подвулканизации.

Смеси на основе БНКС-28АМН и СКН-26СНТ показали наибольшее время оптимума вулканизации, измеренное на вискозиметре Муни при 120 °С. Несколько меньшее время у смесей на основе СКН-3365Э и СКН-26СМ. Быстрее всего вулканизовался СКН-2665. Добавление стеариновой кислоты замедляло достижение оптимума для всех смесей. Добавление 1 масс. ч. канифоли снижало время достижения оптимума для смеси на основе БНКС-28АМН. Для сульфонатных каучуков добавление канифоли не оказало заметного влияния на время оптимума вулканизации. Каучуки СКН-2665 и СКН-3365Э показывают увеличение времени достижения оптимума при добавлении 1 масс. ч. стеариновой кислоты.

Было показано, что при 150 °С наибольшая скорость вулканизации присуща смесям на основе каучуков СКН-26СМ и СКН-26СНТ. Несколько медленнее вулканизовались СКН-2665 и БНКС-28АМН соответственно. Сильно выделяется из общей тенденции СКН-3365Э. Добавление 1 масс. ч. стеариновой кислоты ускоряет вулканизацию для всех исследуемых смесей. Это может быть объяснено действием стеари-

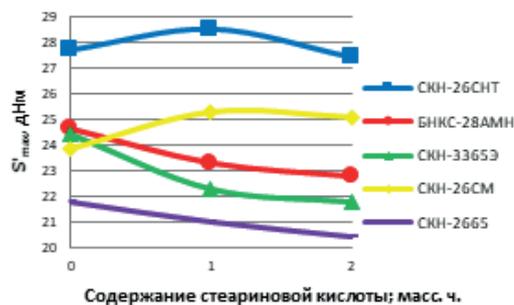


Рис. 2. Зависимость крутящего момента от содержания стеариновой кислоты при оптимуме вулканизации.

риновой кислоты как активатора вулканизации. Добавление 1 масс. ч. канифоли незначительно (10.3%) ускоряет вулканизацию БНКС-28АМН, но для других смесей добавление как 1 масс. ч., так и 2 масс. ч. канифоли замедляет достижение оптимума вулканизации.

В результате проведения испытаний было показано, что остаточные количества эмульгатора, а также введенные дополнительно ПАВ не оказывают значительного влияния на физико-механические свойства вулканизатов (табл. 3).

Например, исходя из данных по смесям на основе СКН-26СНТ, можно видеть, что введение 1 масс. ч. стеариновой кислоты снижает прочность вулканизатов на 2.6%, условное напряжение при удлинении 100% – на 5.9%, сопротивление раздиру – на 8%. Поскольку такие изменения ниже погрешности измерения разрывной машины, можно сделать вывод о незначительности влияния ПАВ на свойства вулканизатов.

Известно, что остаточные количества эмульгатора оказывают значительное влияние на набухание резин в органических растворителях [10, 11]. Поскольку основной областью применения БНК являются изделия, находящиеся в контакте с маслами и нефтепродуктами, очень важно, чтобы вулканизаты БНК проявляли высокую стойкость к действию неполярных растворителей. Были проведены испытания стойкости к действию гептана образцов вулканизатов исследуемых каучуков (табл. 4, 5).

Наибольшую стойкость к действию гептана проявили образцы на основе СКН-3365Э. Несколько меньше устойчивы к гептану СКН-26СМ и СКН-26СНТ. Сильнее всего в гептане набухает резина на основе БНКС-28АМН и СКН-2665 (на 47.7% больше, чем на основе СКН-26СНТ и СКН-26СМ). При сравнении образцов без добавления ПАВ схожих по вязкости каучуков СКН-26СМ, БНКС-28АМН и СКН-2665 можно видеть, что степень набухания сульфонатного СКН-26СМ на 29.3 и 33.9% ниже, чем у парафинатных БНКС-28АМН и СКН-2665 соответственно.

Результаты, полученные при исследовании образцов с дополнительным введением канифоли,

Таблица 3. Физико-механические показатели вулканизатов модельных смесей на основе СКН-26СМ

Показатель	Содержание добавок				
	Без добавок	1 масс. ч. канифоли	2 масс. ч. канифоли	1 масс. ч. стеариновой кислоты	2 масс. ч. стеариновой кислоты
Условное напряжение при удлинении 100 %, Мпа	3.4	2.9	2.9	3.2	3.1
Ошибка эксперимента V, %	11.5	12.0	11.9	13.2	14.0
Условное напряжение при удлинении 200 %, Мпа	10.5	8.3	8.2	11.1	11.0
Ошибка эксперимента V, %	12.2	13.1	12.9	13.7	13.6
Условная прочность, МПа	19.4	19.4	20.0	18.9	18.7
Ошибка эксперимента V, %	12.4	12.5	13.7	14.2	14.3
Относительное удлинение, %	303	344	381	275	284
Остаточное удлинение, %	8	8	8	8	8
Сопrotивление раздиру, кгс/см ²	25	23	24	23	23
Ошибка эксперимента V, %	11	12	12	14	13
Эластичность по отскоку, %	15	14	14	17	16
Ошибка эксперимента V, %	9	10	10	12	11
Твердость по Шору, А	63	62	62	62	64
Ошибка эксперимента V, %	7	8	6	8	9

Таблица 4. Степень набухания вулканизатов в растворителях за 1 сутки

Каучук	Содержание канифоли, масс. ч.	Содержание стеариновой кислоты, масс. ч.	Степень набухания спустя 1 сутки							
			Гептан	V, %	Ксилол	V, %	MetOAc	V, %	Вода	V, %
СКН-26СНТ	0	0	0.022	7.5	1.012	6.9	0.682	7.3	0.005	3.7
	1	0	0.019	7.9	0.995	7.1	0.686	7.5	0.006	4.5
	2	0	0.020	8.1	1.043	6.8	0.665	8.1	0.006	4.4
	0	1	0.022	7.8	0.900	8.0	0.615	7.7	0.005	3.9
	0	2	0.083	8.3	0.936	7.6	0.614	8.5	0.004	4.8
БНКС-28АМН	0	0	0.034	9.1	0.953	8.5	0.567	9.2	0.002	5.9
	1	0	0.035	9.0	0.963	8.9	0.566	9.6	0.003	6.5
	2	0	0.037	8.9	1.007	9.7	0.547	9.4	0.003	6.6
	0	1	0.036	9.7	0.947	9.2	0.574	9.6	0.002	6.2
	0	2	0.037	9.9	0.946	9.8	0.546	9.5	0.003	6.2
СКН-3365Э	0	0	0.010	8.3	0.753	7.4	0.568	8.1	0.002	4.9
	1	0	0.011	8.5	0.827	7.6	0.539	8.4	0.003	4.6
	2	0	0.011	7.9	0.820	8.1	0.551	8.3	0.004	4.7
	0	1	0.013	8.9	0.778	8.4	0.499	9.1	0.002	5.2
	0	2	0.013	8.8	0.707	8.3	0.500	9.0	0.002	5.3
СКН-26СМ	0	0	0.020	6.7	0.892	7.0	0.554	6.5	0.003	3.9
	1	0	0.017	7.1	0.896	7.4	0.547	6.9	0.003	4.2
	2	0	0.017	6.9	0.899	7.6	0.539	6.4	0.004	4.0
	0	1	0.021	7.5	0.769	7.3	0.434	7.8	0.003	4.5
	0	2	0.042	7.5	0.799	7.7	0.476	7.7	0.005	4.6
СКН-2665	0	0	0.034	7.3	0.906	6.9	0.518	7.8	0.004	5.0
	1	0	0.038	7.8	0.964	7.6	0.448	8.4	0.005	5.3
	2	0	0.041	8.3	0.885	7.9	0.551	7.9	0.006	5.3
	0	1	0.039	8.0	0.831	7.7	0.386	8.3	0.005	4.9
	0	2	0.041	8.5	0.929	8.1	0.529	8.9	0.007	5.7

Таблица 5. Степень набухания вулканизатов в растворителях за 7 суток

Каучук	Содержание канифоли, масс. ч.	Содержание стеариновой кислоты, масс. ч.	Степень набухания спустя 7 суток							
			Гептан	V, %	Ксилол	V, %	MetOAc	V, %	Вода	V, %
СКН-26СНТ	0	0	0.046	7.3	1.040	7.5	0.778	7.6	0.013	3.9
	1	0	0.043	7.4	1.021	7.7	0.776	7.5	0.014	4.2
	2	0	0.042	6.9	1.042	8.0	0.822	7.7	0.014	4.4
	0	1	0.045	7.8	1.031	7.9	0.723	7.8	0.013	4.3
	0	2	0.109	7.7	0.974	8.6	0.729	8.1	0.013	4.3
БНКС-28АМН	0	0	0.058	8.2	0.983	8.9	0.664	8.9	0.004	5.4
	1	0	0.058	8.9	0.990	9.5	0.668	9.7	0.006	5.6
	2	0	0.060	9.4	1.040	9.3	0.644	9.5	0.008	5.8
	0	1	0.060	9.3	0.975	9.4	0.680	9.8	0.004	5.6
	0	2	0.059	9.5	0.979	9.7	0.648	9.7	0.006	6.0
СКН-3365Э	0	0	0.022	7.8	0.780	8.2	0.684	8.2	0.004	4.7
	1	0	0.024	8.3	0.857	8.5	0.646	8.0	0.006	4.9
	2	0	0.024	8.4	0.848	8.4	0.672	8.6	0.007	5.6
	0	1	0.029	8.8	0.802	8.5	0.603	7.9	0.005	5.0
	0	2	0.027	8.6	0.728	8.7	0.603	8.8	0.003	5.8
СКН-26СМ	0	0	0.041	6.3	0.916	7.0	0.649	6.6	0.007	3.5
	1	0	0.039	6.5	0.919	7.3	0.644	6.9	0.006	3.9
	2	0	0.037	6.5	0.913	7.1	0.646	6.8	0.008	3.7
	0	1	0.043	6.7	0.797	7.7	0.514	7.0	0.005	4.1
	0	2	0.055	6.6	0.828	7.8	0.566	7.5	0.012	4.3
СКН-2665	0	0	0.062	7.2	0.940	8.3	0.601	7.5	0.010	4.4
	1	0	0.065	7.3	1.001	8.1	0.520	7.3	0.013	4.6
	2	0	0.068	6.9	0.919	8.5	0.639	7.6	0.014	5.0
	0	1	0.068	7.5	0.863	8.6	0.448	8.4	0.014	4.7
	0	2	0.068	7.7	0.964	8.9	0.614	7.9	0.015	5.3

незначительно отличались от результатов исследования образцов без добавок. Вулканизаты на основе СКН-3365Э, БНКС-28АМН и СКН-2665 имеют некоторую тенденцию к увеличению степени набухания при увеличении количества добавленной канифоли. Образцы резин на основе СКН-26СНТ и СКН-26СМ показали тенденцию к снижению стойкости к действию растворителей с увеличением степени набухания (СКН-26СНТ на 8.7%, а СКН-26СМ на 9.8%).

Образцы вулканизатов на основе СКН-3365Э, БНКС-28АМН и СКН-2665 с добавлением стеариновой кислоты показали незначительное увеличение степени набухания в гептане, в то время как негативное влияние стеариновой кислоты на стойкость к действию гептана образцов вулканизатов на основе СКН-26СМ и СКН-26СНТ оказалось более значительным. Так, например, можно видеть, что степень набухания в гептане образца на основе СКН-26СМ с добавлением 2 масс. ч. стеариновой кислоты на 25.5% выше, чем образца на основе того же каучука без добавления стеариновой кислоты. Аналогично у

СКН-26СНТ наблюдаем прирост степени набухания при добавлении того же количества стеариновой кислоты на целых 137%.

Также нами были проведены измерения степени набухания образцов вулканизатов исследуемых каучуков в ксилоле и метилацетате (см. табл. 4, 5). Метилацетат является полярным растворителем, в то время как ксилол, относящийся к ароматическим соединениям, не имеет в своем составе полярных гетероатомов, но, тем не менее, является поляризуемым за счет электронных эффектов, возникающих вследствие $p-\pi$ -сопряжения.

Резины на основе СКН-3365Э также оказались наиболее стойкими к набуханию в ксилоле. Каучуки расположились в следующем порядке по увеличению степени набухания в ксилоле: СКН-3365Э, СКН-26СМ, СКН-2665, БНКС-28АМН, СКН-26СНТ.

Введение канифоли в смеси на основе СКН-26СМ и СКН-26СНТ не оказывает значительного влияния на стойкость к набуханию их вулканизатов. Вулканизаты БНКС-28АМН показывают тенден-

цию к небольшому увеличению степени набухания с увеличением содержания канифоли (увеличение на 5.8% при добавлении 2 масс. ч. канифоли относительно образца без добавок). Добавление 1 масс. ч. канифоли к СКН-2665 увеличивает степень набухания на 6.4%, а образец с добавлением 2 масс. ч. показал значение степени набухания, не отличающееся от значения образца без добавок. Наибольшее увеличение степени набухания (на 9%) было зафиксировано у образцов СКН-3365Э, содержащих 1 масс. ч. канифоли. Дальнейшее увеличение содержания канифоли в образце не оказывает значительного влияния на степень набухания.

Добавление стеариновой кислоты почти не влияет на степень набухания в ксилоле образцов на основе БНКС-28АМН и СКН-3365Э. С увеличением содержания стеариновой кислоты наметилась некоторая тенденция к снижению степени набухания СКН-26СНТ (6.7%) и СКН-26СМ (10.9%). С введением 1 масс. ч. стеариновой кислоты снизилась на 8.5% степень набухания образцов на основе СКН-2665.

К действию метилацетата наиболее стойкими оказались образцы на основе СКН-2665. Они превосходят по этому показателю идущих вслед за ним образцов на основе СКН-26СМ на 8.3%. Образцы на основе СКН-26СМ, БНКС-28АМН и СКН-3365Э без добавок показали примерно одинаковую степень набухания. Наихудший результат дали образцы на основе СКН-26СНТ. Добавление канифоли не оказывает значительного влияния на образцы на основе СКН-26СМ, БНКС-28АМН и СКН-3365Э. Так, к примеру, введение 2 масс. ч. канифоли в смеси на основе СКН-26СНТ увеличивает степень набухания образцов на его основе в метилацетате на 5.1%, а 1 масс. ч. в смеси СКН-2665 снижает степень набухания его образцов в метилацетате на 15%. Стеариновая кислота незначительно влияет на степень набухания в метилацетате образцов на основе СКН-26СНТ и БНКС-28АМН. Образцы на основе остальных каучуков показывают тенденцию к снижению степени набухания при добавлении 1 масс. ч. стеариновой кислоты: СКН-3365Э – на 11.8%, СКН-26СМ – на 18.5%, СКН-2665 – на 25%.

Список литературы:

1. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов: Учебник для вузов. М: Изд-во «Истек», 2009. 502 с.
2. Мамедов Ш.М. Основы технологии синтеза, переработки и вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков. Баку: АГНА, 2013. 235 с.
3. Люсова Г.А., Морозов Ю.Л. БНК нового поколения. Перспективы совершенствования ассортимента БНК для промышленности РТИ // Каучук и резина. 1993. № 6. С. 7–11.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что остаточные количества эмульгатора в каучуке оказывают неоднозначное действие на стойкость к растворителям. Наблюдается тенденция к ухудшению стойкости к неполярным жидкостям с добавлением канифоли и стеариновой кислоты. Некоторое уменьшение степени набухания в ряде случаев может быть объяснено вымыванием некаучуковых компонентов из резины и, как следствие, уменьшением массы образца после воздействия растворителя.

Выводы

Показано, что как канифоль, так и стеариновая кислота, являясь межструктурными пластификаторами, проявляют пластифицирующее действие для всех исследуемых каучуков, причем наибольшее снижение вязкости при введении добавок демонстрируют сульфонатные каучуки. Стеариновая кислота обеспечивает наибольший пластифицирующий эффект.

Введение в резиновые смеси стеариновой кислоты и канифоли замедляет их подвулканизацию. Влияние канифоли выражено в меньшей степени и различно при разных температурах испытания. Например, для каучука СКН-26СМ при 120 °С введение 2 масс. ч. канифоли увеличивало период начала подвулканизации на 6.3%, а введение 2 масс. ч. стеариновой кислоты – на 37.5%. При 150 °С замедление подвулканизации при добавлении стеариновой кислоты сохраняется, в то время как добавление канифоли, напротив, ускоряет подвулканизацию.

В то же время добавление стеариновой кислоты уменьшает время достижения оптимума вулканизации для всех каучуков, но в большей степени для СКН-26СНТ (на 34%) и СКН-26СМ (на 29%). Возможно, меньшее влияние действия стеариновой кислоты на другие каучуки связано с наличием в них остатков эмульгатора со схожей природой. Поэтому при работе с новыми марками БНК следует учитывать природу эмульгатора и корректировать рецептуры резиновых смесей, чтобы добиться оптимальных свойств резин.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания «ЭКСТРИМ».

References:

1. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyayev O.N. Technology of elastomeric materials Moscow: Istek Publ., 2009. 502 p. (in Russ.).
2. Mamedov Sh.M. The bases of synthesis, processing and curing technology of nitrile rubber. Baku: AGNA Publ., 2013. 235 p. (in Russ.).
3. Lyusova G.A., Morozov Yu.L. A new generation of NBR. Prospects for improving the NBR assortment for the rubber industry. *Kauchuk i rezina* (Russian Rubbers). 1993; (11): 7-11. (in Russ.).

4. Дулина О.А., Тарасенко А.Д., Буканов А.М., Ильин А.А. Влияние способа выделения каучука из латекса на свойства эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков // Тонкие хим. технологии. 2017. Т. 12. № 4. С. 85–90.

5. Zeleva D., Ginev I. Influence of the measuring conditions on the rheological properties over the “bounded” rubber concentration in rubber compounds // J. Chem. Techn. and Metallurgy. 2013. V. 48. Iss.1. P. 42–46.

6. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.

7. Mark J., Erman B., Eirich F. Science and Technology of Rubber. Elsevier, 4th Ed., 2013. 816 p.

8. Djagarova E., Zheleva D., Tipova N. Stearic acid in rubber chemistry and technology // In book: Lin Y., Peng Q. Stearic acid: Synthesis, properties, and applications. Chapter 2. NY: Nova Science Publ., Inc., 2015. P. 25–59.

9. Пучков А.Ф., Мазаева А.О., Боброва И.И., Шилина О.А. Влияние модифицированной канифоли на свойства эластомерных композиций // Известия ВолгГТУ. 2014. Т. 7. С. 158–160.

10. Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: Пер. с англ. / под ред. В.А. Шершнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.

11. Папков В.Н., Гусев Ю.К., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-нитрильные каучуки. Синтез и свойства. Воронеж: ФГБОУ ВПО «ВГУИТ», 2014. 218 с.

4. Dulina O.A., Tarasenko A.D., Bukanov A.M., Ilyin A.A. The influence of the method of rubber isolation from latex on the properties of elastomeric materials based on butadiene-nitrile rubbers. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2017; 12(4): 85-90. (in Russ.)

5. Zeleva D., Ginev I. Influence of the measuring conditions on the rheological properties over the “bounded” rubber concentration in rubber compounds. *J. Chem. Technol. and Metallurgy*. 2013; 48(1): 42-46.

6. Tager A.A. Physical Chemistry of Polymers. Moscow: Nauchny Mir Publ., 2007. 573 p. (in Russ.)

7. Mark J., Erman B., Eirich F. Science and Technology of Rubber. Elsevier, 4th Ed., 2013. 816 p.

8. Djagarova E., Zheleva D., Tipova N. Stearic acid in rubber chemistry and technology. In book: Lin Y., Peng Q. Stearic acid: Synthesis, properties, and applications. Chapter 2. NY: Nova Science Publ., Inc., 2015. P. 25-59.

9. Puchkov A.F., Mazayeva A.O., Bobrova I.I., Shilina O.A. The influence of modified rosin on elastomeric composition properties. *Izvestiya VSTU (The Journal of Volgograd State Technical University)*. 2014; 7: 158-160. (in Russ.)

10. Dick J.S. Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance: transl. from the Engl. Ed. by V.A. Shershnev. Sankt-Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 591 p. (in Russ.)

11. Papkov V.N., Gusev Yu.K., Rivin E.M., Blinov E.V. Nitrile butadiene rubbers. Synthesis and properties. Voronezh: VGUIT Publ., 2014. 218 p. (in Russ.)

Об авторах:

Евдокимов Александр Олегович, аспирант кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Буканов Александр Михайлович, кандидат технических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Люсова Людмила Ромуальдовна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Петроградский Артем Викторович, кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры химии и технологии элементоорганических соединений имени 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).

About the authors:

Alexander O. Evdokimov, Postgraduate Student of the F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Technology of Elastomeric Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Alexander M. Bukanov, Ph.D. (Engineering), Professor of the F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Technology of Elastomeric Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Ljudmila R. Lyusova, D.Sc. (Engineering), Professor, Head of the F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Technology of Elastomeric Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Artem V. Petrogradsky, Ph.D. (Engineering), Researcher of the K.A. 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).

Для цитирования: Евдокимов А.О., Буканов А.М., Люсова Л.Р., Петроградский А.В. Влияние остаточных количеств эмульгатора в бутадиен-нитрильных каучуках на свойства эластомерных материалов // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 5. С. 58–66. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-58-66

For citation: Evdokimov A.O., Bukanov A.M., Lyusova L.R., Petrogradsky A.V. The influence of residue emulsifier amounts on properties of nitrile rubbers and elastomeric materials based on them // *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5): 58-66. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-58-66

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

УДК 532.696:678.07.074

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-67-72

**ВЛИЯНИЕ НЕПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ
НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

А.Д. Тарасенко[@], О.А. Дулина, А.М. Буканов

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

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

В работе изучалось влияние неполимерных компонентов резиновой смеси на поверхностные свойства бутадиен-стирольного каучука, полученного растворной полимеризацией. В качестве неполимерных компонентов в каучук вводились ингредиенты, широко используемые в практике резиновой промышленности: наполнители, поверхностно-активные вещества различной природы, а также вулканизирующий агент – сера. Свободная поверхностная энергия образцов, как количественная характеристика их поверхностных свойств, определялась с помощью метода Оуэнса-Вендта-Рабеля-Каелбле.

Установлено, что поверхностные свойства эластомерных композиций существенно зависят от растворимости ингредиентов резиновой смеси и их адсорбционных свойств. Показано, что наиболее существенное влияние на поверхностную энергию бутадиен-стирольного каучука оказывает наполнитель, на поверхности которого адсорбция каучука происходит в меньшей степени. Влияние поверхностно-активных веществ на поверхностную энергию резиновых смесей различно и зависит от природы ПАВ. Частично растворимый компонент сера в малых количествах не влияет на поверхностную энергию образцов каучука, но в количествах, превышающих предел ее растворимости, существенно снижает свободную-поверхностную энергию образцов.

Ключевые слова: *бутадиен-стирольный каучук, свободная поверхностная энергия, метод ОВПК, поверхностные свойства, поверхностно-активные вещества.*

**THE EFFECT OF NON-POLYMERIC COMPONENTS OF A RUBBER MIXTURE
ON SURFACE PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS**

A.D. Tarasenko[@], O.A. Dulina, A.M. Bukanov

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

[@]Corresponding author e-mail: ad_abramova@mail.ru

The effect of non-polymeric components of a rubber mixture on the surface properties of butadiene-styrene rubber obtained by solution polymerization was studied in the article. As non-polymeric components, ingredients widely used in the practice of the rubber industry were introduced into the rubber: fillers, surfactants of various types, and also sulfur – as a vulcanization agent. The surface free energy of the samples, a quantitative characteristic of the surface properties, was determined using the Owens-Wendt-Rabel-Kaelble method.

It has been found that the surface properties of elastomeric compositions depend significantly on the solubility of the ingredients of the rubber composition and their adsorption properties. It has been shown that the most significant influence on the surface energy of butadiene-styrene rubber is exerted by the filler, on the surface of which rubber adsorption does not occur. The effect of surfactants on the surface energy of rubber compounds is different and depends on the nature of the surfactant. A partially soluble component – sulfur – in small quantities does not affect the surface energy of rubber samples. However, if it is present in the system in quantities greater than the solubility limit, it significantly reduces the surface free energy of the samples.

Keywords: butadiene-styrene rubber, surface free energy, Owens, Wendt, Rabel and Kaelble method, surface properties, surfactants.

Введение

Поверхностные свойства полимерных материалов, характеризующиеся величиной свободной поверхностной энергии (СПЭ), в значительной степени определяют их поведение при переработке, а также свойства изделий, которые из них изготовлены [1].

Резины являются многокомпонентными композиционными материалами, в которых полимер находится в высокоэластичном состоянии с высокой сегментальной подвижностью, что обеспечивает возможность достаточно быстрого формирования равновесной многофазной структуры материала. Поэтому их поверхностные свойства должны определяться не только природой полимера и условиями формирования поверхности [2], но и составом полимерного материала, содержащего значительное количество порошкообразных дисперсных наполнителей и разнообразных низкомолекулярных добавок, способных мигрировать в поверхностные слои и влиять на СПЭ [3–5].

Задачей данного исследования было изучение влияния на поверхностные свойства резиновой смеси наиболее часто используемых в промышленном производстве ингредиентов с целью прогнозирования поверхностных свойств материалов на ее основе. Для исследования был выбран бутадиен-стирольный каучук ДССК-2560 с содержанием стирольных звеньев 25%, полученный растворной полимеризацией. По условиям получения он практически не содержит в своем составе некаучуковых компонентов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования свободной поверхностной энергии были выбраны образцы резиновых смесей различного состава на основе свободного от примесей поверхностно-активных веществ бутадиен-стирольного каучука ДССК 2560,

полученного растворной полимеризацией. Ингредиенты вводились в каучук на лабораторных вальцах. Образцы с гладкой поверхностью были получены путем прессования смеси при температуре около 100 °С между пленками фторопласта.

В работе изучалось влияние на свободную поверхностную энергию образцов бутадиен-стирольного каучука нерастворимых в нем наполнителей: технического углерода П-234 (40 масс.ч.), мела (40 масс.ч.), каолина (50 масс.ч.) и оксида цинка (5 масс.ч.) в отсутствие и при введении различных ПАВ. В качестве анионного ПАВ была взята стеариновая кислота, в качестве неионного – оксиэтилированный нонилфенол (неонол АФ 9-12). Содержание ПАВ варьировалось от 0 до 5 масс.ч.

Также было исследовано влияние на СПЭ частично растворимого ингредиента резиновой смеси – серы, содержание которой варьировалось от 0 до 4 масс.ч.

Для определения свободной поверхностной энергии образцов каучука был выбран метод Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каялбле (ОВРК), основанный на определении краевых углов смачивания поверхности материала жидкостями с различным поверхностным натяжением [6–8]. Полученные значения краевых углов смачивания затем используются для расчета СПЭ с помощью математической модели, согласно которой СПЭ представляет собой сумму двух компонент – дисперсионной и полярной [9, 10]. Дисперсионная составляющая включает силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия, полярная составляющая – водородные связи и полярные взаимодействия [11, 12]. Используемый ранее авторами [5] метод Зисмана не учитывает вклад полярной составляющей поверхностной энергии и, как показали исследования, величины поверхностной энергии, полученные этим методом, практически воспроизводят величины дисперсионной составляющей СПЭ, рассчитанной по методу ОВРК.

Поскольку в данной работе свободная поверхностная энергия рассматривалась как сравнительная характеристика для исследуемой серии образцов, то к ряду смачивающих жидкостей предъявлялись стандартные требования: стабильность физико-химических характеристик при хранении и известные, достаточно высокие значения поверхностного натяжения и его дисперсионной и полярной составляющих, которые обеспечивают достаточно большие, надежно измеряемые краевые углы. В результате были выбраны вода и нелетучие спирты: пропиленгликоль, этиленгликоль, глицерин.

Краевой угол смачивания определяли методом лежащей капли с использованием гониометра ЛК-1. Прибор позволяет получать изображение лежащей на подложке капли с помощью цифровой видеокамеры, экспортировать изображение в компьютер и

определять краевой угол смачивания методом касательной с погрешностью $\pm 0.1^\circ$. Каплю наносили с помощью микрошприца на поверхность образца.

Для получения поверхности эластомерного материала, свободной от механических загрязнений, проводили обработку образцов очищающим растворителем – этанолом. Измерения краевых углов смачивания проводили после часовой выдержки образцов, необходимой для формирования равновесного поверхностного слоя после обработки поверхности очищающим растворителем, по ранее разработанной методике [13].

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований поверхностной энергии образцов каучука ДССК-2560, содержащих различные наполнители в отсутствие ПАВ, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Поверхностная энергия образцов на основе каучука ДССК-2560 с различными наполнителями

№ п/п	Тип наполнителя	Содержание наполнителя, масс.ч.	Свободная поверхностная энергия образца, мДж/м ²
1	-	-	23.0
2	Технический углерод П-234	40.0	22.8
3	Мел	50.0	33.8
4	Каолин	50.0	21.1
5	Оксид цинка	5.0	22.8

Из представленных данных следует, что наполнители, которые обладают способностью адсорбировать на своей поверхности сегменты макромолекул каучука: каолин, технический углерод и оксид цинка незначительно влияют на поверхностную энергию образцов, в то время как введение мела, свободная поверхностная энергия которого выше 100 мДж/м² [14], приводит к значительному повышению поверхностной энергии, поскольку на его частицах адсорбция каучука не происходит, и он может находиться на поверхности образца в свободном виде.

На поверхностные свойства систем существенным образом влияет введение поверхностно-активных

веществ. Поэтому дальнейшая задача исследования состояла в изучении изменений поверхностных свойств резиновых смесей под действием дифильных малорастворимых ингредиентов – ПАВ.

На рис. 1, 2 представлены графические зависимости поверхностной энергии наполненных образцов от содержания ПАВ.

Из рис. 1 видно, что стеариновая кислота как в присутствии наполнителей, так и без них, снижает поверхностную энергию образцов до одного и того же уровня (около 17.0 мДж/м²) по классической изотерме. Стеариновая кислота, обладая

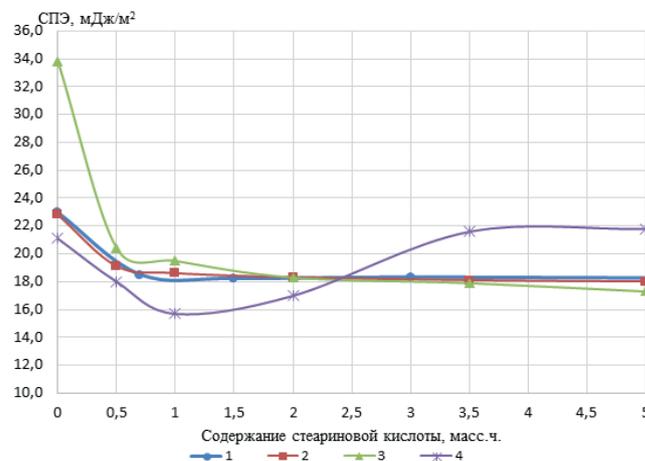


Рис. 1. Влияние стеариновой кислоты на поверхностную энергию образцов каучука ДССК 2560: 1 – в отсутствие наполнителя, и в присутствии наполнителей: 2 – технического углерода П-234, 3 – мела, 4 – каолина.

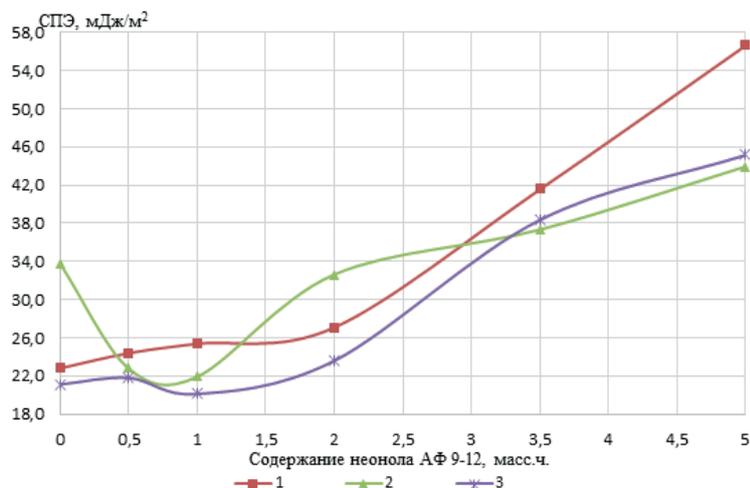


Рис. 2. Влияние неонола АФ 9-12 на поверхностную энергию образцов каучука ДССК 2560 в присутствии наполнителей: 1 – технического углерода П-234, 2 – мела, 3 – каолина.

более высокой поверхностной активностью, адсорбируется на поверхности наполнителя, вытесняя каучук. При содержании стеариновой кислоты более 1 масс.ч. поверхностный слой насыщается ПАВ, и в дальнейшем поверхностные свойства от концентрации ПАВ в системе не зависят. Исключение составляют образцы, наполненные каолином, поверхность анизотропных кристаллических частиц которого может иметь различный уровень адсорбционных свойств, что приводит к изменению вида зависимости СПЭ от содержания стеариновой кислоты по сравнению с классической изотермой [15].

Введение неионного ПАВ – неонола АФ 9-12 (рис. 2) приводит к увеличению свободной поверхностной энергии независимо от типа наполнителя, что связано с особенностями химического строения молекул неонола АФ 9-12, представляющего собой оксиэтилированный алкилфенол. Можно предположить, что неполярные участки молекул неонола АФ 9-12 остаются в полимерной матрице, а полярные – вытесняются на поверхность, повышая СПЭ. Введение малых количеств неонола АФ 9-12 (до 1 масс.ч.) снижает СПЭ при использовании в качестве наполнителя гидрофильного мела за счет его модификации [16]: молекулы неонола АФ 9-12 адсорбируются на частицах мела, ориентируясь полярными группами к поверхности мела, что приводит к гидрофобизации поверхности образца. При увеличении содержания неонола АФ 9-12 на поверхности мела формируется второй адсорбционный слой ПАВ с противоположной ориентацией молекул, что приводит к увеличению СПЭ.

На следующем этапе было изучено влияние частично растворимого в каучуке компонента – серы. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что ограниченно растворимый в каучуке компонент – сера в малых количествах оказывает незначительное

Таблица 2. Влияние содержания серы на поверхностную энергию образцов каучука ДССК 2560

№ п/п	Содержание серы, масс.ч.	Свободная поверхностная энергия образца, мДж/м ²
1	0	22,8
2	1,0	22,3
3	2,0	16,6
4	4,0	16,4

влияние на поверхностную энергию образцов каучука. В то же время, в количествах, близких к пределу ее растворимости в каучуке [17], сера мигрирует на поверхность и снижает СПЭ до постоянных значений.

Заключение

Таким образом, показано, что ингредиенты резиновых смесей оказывают значительное и специфическое влияние на формирование поверхностных свойств эластомерных композиций. Наиболее существенное влияние на поверхностную энергию бутадиен-стирольного каучука оказывает наполнитель, на поверхности которого адсорбция каучука происходит в наименьшей степени. Влияние поверхностно-активных веществ на поверхностную энергию резиновых смесей различно и зависит от природы ПАВ. Анионное ПАВ – стеариновая кислота снижает поверхностную энергию каучуков до значений одного порядка для всех типов наполнителей, в то же время неионное ПАВ – неонол АФ 9-12 повышает поверхностную энергию, что связано с особенностями его химического строения и адсорбционной способности его молекул. Частично растворимый компонент сера в малых количествах не влияет на поверхностную энергию образцов каучука, а в количествах, превышающих предел ее растворимости, существенно снижает СПЭ, мигрируя на поверхность образца.

Список литературы:

1. Каучук и резина. Наука и технология / под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича; пер. с англ. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. 768 с.
2. Глазков С.С., Козлов В.А., Пожидаева А.Е., Рудаков О.Б. Поверхностные энергетические характеристики композитов на основе природных полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 1. С. 58–66.
3. Кудрина Г.В., Калмыков В.В., Шутилин Ю.Ф. Влияние солей металлов жирных кислот на физико-химические свойства резин и параметры вулканизационной сетки // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 369–374.
4. Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: пер. с англ. / под ред. В.А. Шершнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
5. Дулина О.А., Абрамова А.Д., Ситникова Д.В., Буканов А.М. Влияние стеариновой кислоты на поверхностные свойства эластомерных композитов на основе бутадиен-стирольных каучуков // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 71–73.
6. Zenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids // J. Achiev. in Mater. and Manufact. Eng. 2007. V. 24. № 1. P. 137–145.
7. Kłonica M., Kuczmaszewski J. Determining the value of surface free energy on the basis of the contact angle // Adv. in Sci. and Technol. Res. J. 2017. V. 11. Iss. 1. P. 66–74.
8. Старостина И.А., Стоянов О.В. Развитие методов оценки поверхностных кислотно-основных свойств полимерных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 4. С. 58–69.
9. Миронюк А.В., Придатко А.В., Сиволапов П.В., Сви́дерский В.А. Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2014. Т. 1. № 6. С. 23–26.
10. Domińczuk J., Krawczuk A. Comparison of surface free energy calculation methods // Appl. Mechanics and Materials. 2015. V. 791. P. 259–265.
11. Фролова М.А., Тутьгин А.С., Айзенштадт А.М., Лесовик В.С., Махова Т.А., Пospelova Т.А. Критерий оценки энергетических свойств поверхности // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011. Т. 2. № 4. С. 120–125.
12. Rudawska A., Jacniacka E. Analysis for determining surface free energy uncertainly by the Owens–Wendt method // Int. J. Adhesion and Adhesives. 2009. V. 29. № 4. P. 451–457.
13. Дулина О.А., Сви́ридова Е.А., Буканов А.М. Некоторые особенности смачивания резин водой // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 85–86.

References:

1. Mark J.E., Erman B., Eirich F.R. Science and Technology of Rubber. London, UK: Elsevier, 2005.
2. Glazkov S.S., Kozlov V.A., Pozhidaeva A.E., Rudakov O.B. Surface energy characteristics of composites based on natural natural polymers. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie processy (Sorption and Chromatographic Processes)*. 2009; 9(1): 58-66. (in Russ.).
3. Kudrina G.V., Kalmyikov V.V., Shutilin Yu.F. The effect of metal salts of fatty acids on the physicochemical properties of rubbers and the parameters of the vulcanization grid. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy (Condensed Matter and Interphases)*. 2010; 12(4): 369-374. (in Russ.).
4. Dick J.S. Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance. Munich: Hanser Gardner Publication Inc., 2001. 567 p.
5. Dulina O.A., Abramova A.D., Sitnikova D.V., Bukanov A.M. The effect of stearic acid on surface properties of elastomeric compositions based on butadiene-styrene rubber. *Vestnik MITHT (Fine Chem. Technol.)*. 2014; 9(3): 71-73. (in Russ.).
6. Zenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *J. Achiev. in Mater. and Manufact. Eng.* 2007; 24(1): 137-145.
7. Kłonica M., Kuczmaszewski J. Determining the value of surface free energy on the basis of the contact angle. *Adv. in Sci. and Technol. Res. J.* 2017; 11(1): 66-74.
8. Starostina I.A., Stoyanov O.V. Development of methods for assessing the surface acid-base properties of polymer materials. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta (Herald of Kazan Technological University)*. 2010; (4): 58-69. (in Russ.).
9. Mironyuk A.V., Pridatko A.V., Sivolapov P.V., Sviderskiy V.A. Features of evaluation of wetting of polymeric surfaces. *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy (Eastern European Journal of Enterprise Technologies)*. 2014; 1(6): 23-26. (in Russ.).
10. Domińczuk J., Krawczuk A. Comparison of surface free energy calculation methods. *Appl. Mechanics and Materials*. 2015; 791: 259-265.
11. Frolova M.A., Tutyugin A.S., Ayzenshtadt A.M., Lesovik V.S., Makhova T.A., Pospelova T.A. Criterion for estimating the energy properties of a surface. *Nanosistemy: fizika, khimiya, matematika (Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics)*. 2011; 2(4): 120-125. (in Russ.).
12. Rudawska A., Jacniacka E. Analysis for determining surface free energy uncertainly by the Owens–Wendt method. *Int. J. Adhesion and Adhesives*. 2009; 29(4): 451-457.
13. Dulina O.A., Sviridova E.A., Bukanov A.M. Some features of wetting rubber with water. *Vestnik MITHT (Fine Chem. Technol.)*. 2009; 4(5): 85-86. (in Russ.).

14. Андрианов Е.И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Химия, 1982. 256 с.

15. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз: пер. с англ. М.: Мир, 1984. 269 с.

16. Коваленко А.Н., Гурова А.В. Вся правда о меловых добавках // Полимерные материалы. 2015. № 8. С. 6–11.

17. Гришин Б.С. Растворимость и диффузия низкомолекулярных веществ в каучуках и эластомерных композитах. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. 142 с.

14. Andrianov E.I. Methods for determining the structural and mechanical characteristics of powdered materials. Moscow: Khimiya Publ., 1982. 256 p. (in Russ.).

15. Jaycock M.J., Parfitt G. Chemistry of Interfaces. Moscow: Mir Publ., 1984. 269 p. (in Russ.).

16. Kovalenko A.N., Gurova A.V. The whole truth about chalk additives. *Polimernye materialy (Polymer Materials)*. 2015; (8): 6-11. (in Russ.).

17. Grishin B.S. Solubility and diffusion of low-molecular substances in rubbers and elastomeric composites. Kazan: KNITU Publ., 2012. 142 p. (in Russ.).

Об авторах:

Тарасенко Алина Дмитриевна, аспирант 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).

Дулина Ольга Анатольевна, кандидат химических наук, доцент 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).

Буканов Александр Михайлович, кандидат технических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева 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:

Alina D. Tarasenko, Postgraduate Student, S.S. Voyutskiy Chair of Colloid Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Olga A. Dulina, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor, S.S. Voyutskiy Chair of Colloid Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Aleksandr M. Bukanov, Ph.D. (Eng.), Professor, F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Technology of Elastomer Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Тарасенко А.Д., Дулина О.А., Буканов А.М. Влияние неполимерных компонентов резиновой смеси на поверхностные свойства эластомерных композиций // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 5. С. 67–72. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-67-72

For citation: Tarasenko A.D., Dulina O.A., Bukanov A.M. The effect of non-polymeric components of a rubber mixture on surface properties of elastomer compositions. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5): 67-72. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-67-72

**ИНФОРМАЦИОННО-АЛГОРИТМИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА РАЗРАБОТКИ
ТВЕРДЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ**

**В.Ф. Корнюшко, И.В. Богунова, А.А. Флид, О.М. Николаева[@],
А.А. Гребенщиков**

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

[@] Автор для переписки, e-mail: polyakova@mitht.ru

В статье рассматривается применение системного подхода для построения информационно-алгоритмической поддержки фармацевтической разработки твердых лекарственных форм. Проведено информационное моделирование жизненного цикла фармацевтической разработки лекарственного препарата, начиная с этапа изучения активной фармацевтической субстанции и заканчивая утилизацией препарата. Данные модели построены в нотации IDEF0. Приводится обобщенная блок-схема, отражающая в самом общем виде итерационный процесс разработки готовой лекарственной формы применительно к дальнейшему трансферу технологии. В основу применения системного подхода положен принцип QbD – «Качество, запланированное при разработке». Для реализации принципа QbD проведено построение системных теоретико-множественных моделей информационной поддержки фармацевтической разработки в скобочной нотации Мелентьева. Также приведена модель для управления процессом прессования, где учитываются все технологические стадии при разработке твердой лекарственной формы. В статье построены функциональные модели в нотации IDEF0 технологического процесса: от подготовки помещений, персонала и компонентов лекарственной формы до стадии фасовки и упаковки готовой лекарственной формы. Подробно рассмотрено построение информационной интеллектуальной системы управления фармацевтической разработкой, при этом особое внимание уделено построению базы данных лекарственных и вспомогательных веществ на примере твердых лекарственных форм. В скобочной нотации Мелентьева приведено наполнение базы данных вспомогательных веществ, необходимых для дизайна твердой лекарственной формы. Построены модель «Сущность-связь» и реляционная модель для базы данных лекарственных и вспомогательных веществ.

Ключевые слова: *системный подход, твердые лекарственные формы, принцип QbD, теоретико-множественные модели, функциональное моделирование, информационные модели, информационно-интеллектуальные системы управления, базы данных, нотация В.А. Мелентьева, нотация IDEF0, модель «сущность-связь», реляционная модель.*

**INFORMATION-ALGORITHMIC SUPPORT FOR DEVELOPMENT
OF SOLID PHARMACEUTICAL FORMS**

**V.F. Kornushko, I.V. Bogunova, A.A. Flid, O.M. Nikolaeva[@],
A.A. Grebenschikov**

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

[@] Corresponding author e-mail: polyakova@mitht.ru

The article deals with the application of the system approach for constructing information-algorithmic support for the pharmaceutical development of solid dosage forms. Information modeling of the life cycle of pharmaceutical drug development has been carried out starting from the stage of studying the active pharmaceutical substance and ending with the utilization of the drug. These models are built in the IDEF0 nomination. A generalized block diagram is presented that reflects, in its most general form, the iterative process of developing a ready-made dosage form as applied to the further transfer of technology. The basis of the system approach is QbD – "Quality planned in the development". To implement the QbD principle on the basis of the system approach, systemic set-theoretic models of information support of pharmaceutical development in the nomenclature of Melentiev have been constructed. A model for controlling the pressing process is also provided, which takes into account all the technological stages in the development of a solid dosage form. Functional models in the IDEF0 nomenclature of the technological process are constructed from the preparation of premises, personnel and components of the dosage form to the stage of packing and packaging of the finished dosage form. The construction of an informational intellectual control system for pharmaceutical development has been considered in detail with particular attention paid to the construction of a database of medicinal and auxiliary substances using the example of solid dosage forms. In Melentiev's bracket notation, the database of auxiliary substances necessary for the design of a solid dosage form is filled. The "Entity-relationship" model and the relational model for the database of medicinal and auxiliary substances have been constructed.

Keywords: system approach, solid medicines, QbD principle, set-theoretic models, functional modeling, information models, information-intellectual control systems, databases, V. A. Melentiev's notation, IDEF0 notation, model «entity-relationship», relational model.

В Федеральной целевой программе «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 года и дальнейшую перспективу»¹ поставлена задача разработки новых отечественных лекарственных форм.

Одним из важнейших направлений развития отрасли является широкое использование цифровых технологий, создание системы непрерывного информационного обеспечения, информационной среды сферы производства лекарственных препаратов. Совершенно новый подход, позволяющий надеяться на то, что эти концепции реальны в принципе, опирается на широкое применение на стадии разработки лекарственных препаратов принципа QbD (*Quality by Design*) – «качество, запланированное при разработке» [1, 2], который позволяет применять системный подход к разработке новых современных технологий на основе построения единых информационных систем (ЕИС). На рис. 1 приведена информационная модель жизненного цикла разработки лекарственного препарата: от изучения свойств и поиска активного фармацевтического ингредиента (АФИ) до опытно-промышленного производства. Информационная модель выполнена в нотации IDEF0 и позволяет установить информационные связи этапа разработки.

Исторически построению информационных систем на этапах синтеза АФИ и клинических ис-

следований всегда уделялось первостепенное внимание и отдавалось предпочтение, а, следовательно, именно сюда направлялись материальные и финансовые ресурсы. (Отметим, что разработка новых лекарственных препаратов обычно требует значительных финансовых средств). Поэтому информатизации этапа фармацевтической разработки вещества, на наш взгляд, уделялось гораздо меньшее внимание, хотя здесь можно выделить работы [3], в которых подробно исследуются проблемы построения базы данных вспомогательных веществ, выбора оборудования и трансфера технологических операций. Как отмечено в [1], разрабатываемая форма должна быть не только эффективной и безопасной, но и технологичной, а также физически и химически стабильной от начала производства до конца срока хранения. Решению этих задач, по мнению авторов монографии [1], способствует принятие подхода QbD, который должен обеспечивать создание лекарственного препарата заданного качества с минимальным риском. Центральными в подходе QbD являются экспериментальные исследования, для которых, в свою очередь, важнейшее значение имеет аналитическое и информационное сопровождение исследований, необходимое для контроля самого технологического процесса и выпускаемого препарата. Очевидно, что подход QbD должен обеспечить на основе целевого профиля препарата TPP (*Target*

¹Федеральная целевая программа «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 года и дальнейшую перспективу».

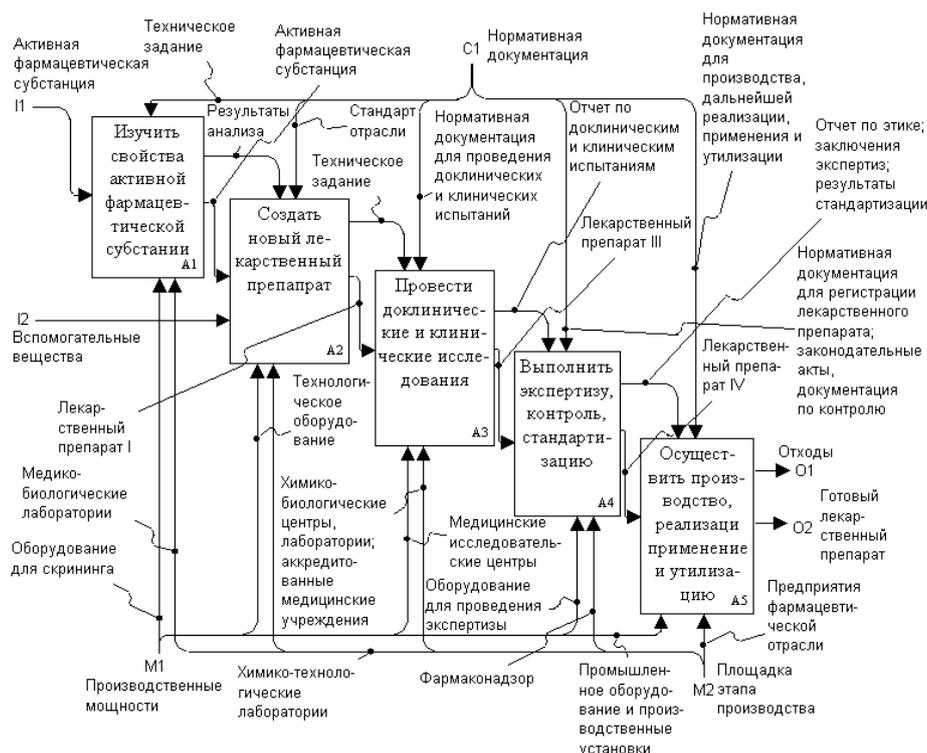


Рис. 1. Функциональная диаграмма описания жизненного цикла разработки и производства лекарственного препарата.

Product Profile), представляющего собой оптимальную совокупность параметров, оптимальные эффективность, схему лечения и коммерческий потенциал. Реализация принципа QbD для разработки информационного обеспечения этапа фармацевтической разработки должна опираться на системный подход [4].

Основной проблемой, стоящей на стадии разработки, является трансфер технологии производства готовых лекарственных форм, который можно обеспечить, исходя из условий технологической безопасности, рисков для качества и бизнес-рисков [5]. Эта отработка обычно выполняется итерационно, т.е. может быть прервана и начата вновь на любом этапе при нарушении обобщенного критерия, который учитывает слагаемое безопасности, качество, а также коммерческую эффективность. На рис. 2 приведена блок-схема, отражающая в самом общем виде итерационный процесс разработки лекарственной формы применительно к его дальнейшему масштабированию.

В монографии Д. Энде [1], выпущенной в России под редакцией академика РАН В.В. Береговых, приведены данные об исследованиях десятков авторов, посвященных биохимическим, химическим, технологическим и математическим аспектам производства лекарственных средств. Авторы настоящей статьи представляют результаты разработки информационного подхода на основе системного анализа данного производства и принципа QbD.

Этот подход подразумевает решение следующих основных задач:

- применение теоретико-множественных моделей для обобщенного описания системы информационной поддержки проводимых исследований;
- применение методов и средств системного моделирования, основанных на методологии структурного анализа и проектирования SADT, для построения функциональных моделей, отображающих информационные связи между элементами системы [6].

Системный информационный подход подразумевает выявление всех точек получения информации на объекте и их связей. При этом в системную модель входят не только точки, с которых снимается информация, измеряемая датчиками или лабораторными анализами, но и точки, информация с которых не может быть получена пока по техническим или экономическим причинам.

Построение системной информационной модели, реализующей принцип QbD при создании информационной поддержки устойчивого поиска оптимального варианта (программы) проводимых исследований, предложено реализовать совмещением цикла Шухарта-Деминга, который обычно применяется при разработке систем управления качеством производств, и одного из методов системного моделирования – теоретико-множественного моделирования [7].

Отметим, что из нескольких возможных форм описания теоретико-множественных моделей в работе используется скобочная нотация В.А. Мелентьева [8].

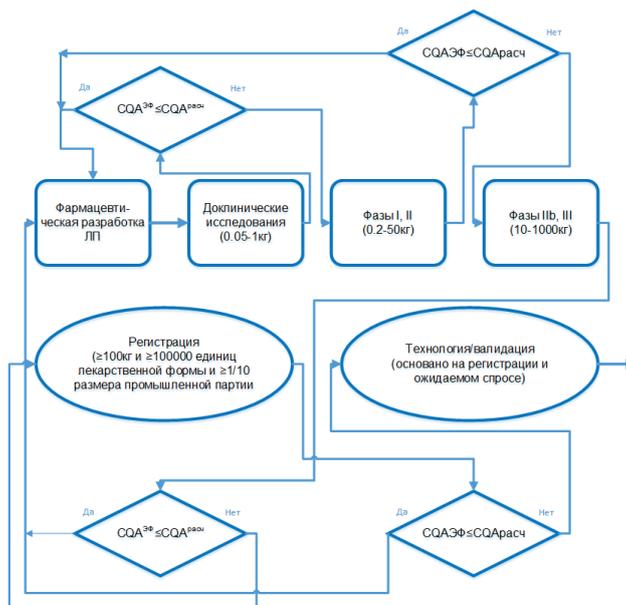


Рис. 2. Блок-схема процесса разработки лекарственной формы применительно к его дальнейшему масштабированию:

CQA (*Critical Quality Attribute*) – некоторое количественное определение свойства продукта, которое считается критическим для определения чистоты, эффективности и безопасности продукта; соответственно критерии $CQA^{ЭФ}$ и $CQA^{Расч}$ – показывают теоретическое и найденное по экспериментальным данным расчетное значения критерия;

$CQA^{ЭФ} \leq CQA^{Расч}$ – условие продолжения проведения исследования разработанной лекарственной формы.

Как отмечено в [9], ликвидация рисков на всех этапах разработки лекарственных препаратов невозможна, поэтому предлагается минимизировать риски на стадии фармацевтической разработки и, соответственно, при трансфере технологии.

$$Упр = \{ИС\{\dots\}, Арх:\{\dots\}, ТЗраз:\{\dots\}, СК:\{\dots\}, ИИСУ:\{\dots\}, Инф:\{\dots\}, НД:\{\dots\}, ВИС\{\dots\}, СВлаб\{\dots\}, ИДМ\{\dots\}, ПС\{\dots\}, ТС\{\dots\}\}. \quad (1)$$

Здесь **Упр** – функционал управления исследованиями; **ИС** – информационная система; **Арх** – архитектура информационной системы; **ТЗраз** – техническое задание на разработку; **СК** – система контроля; **ИИСУ** – интеллектуальная информационная система управления; **Инф** – исходная информация; **НД** – нормативные документы

Для построения системной информационной модели выбрана модель фармацевтической разработки, представляющая собой иерархическую систему объединения кортежей в скобочной форме:

$$СУ = \{ПП, ПЛив, ПТ, ТиО, ФиУ, От\}, \quad (2)$$

где **СУ** – элемент обобщенной системной модели, описывающий информационную поддержку управления процессом фармацевтической разработки и отображенный в маршрутных листах исследователя; **ПП** – управление процессом подготовки производства; **ПЛив** – управление процессом подготовки лекарственного вещества и вспомогательных веществ; **ПТ** – управление процессом получения массы для таблетирования; **ТиО** – управление процессами таблетирования и обеспыливания; **ФиУ** – управление процессами фасовки и упаковки; **От** – управление отходами.

и данные Государственной фармакопеи; **ВИС** – внешние информационные связи; **СВлаб** – связь с лабораторными исследованиями; **ИДМ** – исходные данные для масштабирования; **ПС** – программные средства; **ТС** – технические средства.

Каждый из элементов модели (1) также описывается в виде кортежа

Аналогично могут быть расписаны и остальные кортежи, включенные в системную модель.

Следующая стадия построения системы информационной поддержки этапа фармацевтической разработки – это информационное моделирование, которое предполагает конкретную привязку к технологическому процессу. Поэтому рассмотрим одну из наиболее распространенных технологий производства лекарственных форм – технологию производства твердых лекарственных форм [10].

На рис. 3 представлена информационная модель производства твердых лекарственных форм в нотации IDEF0.

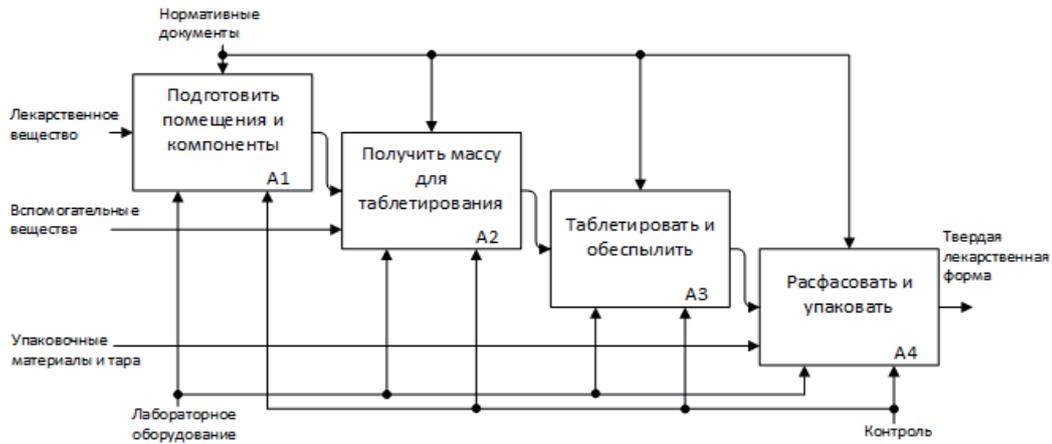


Рис. 3. Информационная модель фармацевтической разработки твердых лекарственных форм.

Информационные модели служат основой для построения интеллектуальных систем управления, служащих для обработки, хранения инфор-

мации и подготовки вариантов управленческих решений для лиц, принимающих решения (ЛПР) [11] (рис. 4).



Рис. 4. Схема интеллектуальной системы управления этапом разработки лекарственных форм.

Интеллектуальная информационная система включает в себя ряд подсистем и баз данных, которые позволяют более эффективно организовать проводимые исследования. Например, подсистема контроля подготовки производства представляет собой

формализованный набор инструкций по подготовке оборудования, воздуха, воды и персонала [13].

Системная модель в виде набора кортежей этой подсистемы имеет вид:

$$ПП = \{ПВ, ПВз, ППм, Поб, Ппер\}, \quad (3)$$

где **ПП** – управление процессами подготовки производства; **ПВ** – управление подготовкой воды; **ПВз** – управление подготовкой воздуха; **ППм** – управление подготовкой помещений; **Поб** – управление подготовкой оборудования; **Ппер** – управление подготовкой персонала [14].

гического, химического и технологического контроля.

Использование современных информационных технологий, в частности, технологий баз данных, позволяет накапливать, эффективно хранить и обрабатывать необходимую информацию для принятия решений о продолжении или прекращении исследований после каждой пройденной стадии.

База данных результатов контроля предназначена для решения следующих задач:

1. Ввод и хранение исходных данных:

- данные, полученные с использованием всех методов контроля, для каждой стадии проводимых исследований с учетом возможной вариативности применяемых методов;

- данные Государственной фармакопеи для оценки полученных результатов контроля;

- данные об использованных методах контроля;

- информация о времени, месте и контактных данных исследователей, осуществлявших контроль, и аналитиков, обрабатывавших данные;

2. Поиск информации по различным критериям отбора записей:

- поиск данных о полученных результатах контроля по каждой стадии разработки, или по видам контроля, или по конкретному исполнителю и т. д.;

- поиск информации на этапе прерывания проведения исследований при выходе контрольных измерений за допустимые пределы;

- поиск информации о выходе контролируемых параметров за установленные пределы при разработке различных лекарственных препаратов для выявления тенденции.

База данных лекарственных и вспомогательных веществ включает набор веществ, с которыми работает конкретная лаборатория или центр. Вспомогательные вещества служат для придания разрабатываемым лекарственным формам определенных свойств и подбираются исследователем. Наполнение базы вспомогательных веществ может значительно отличаться в различных лабораториях, но в общем виде системная модель в неявной форме предметной области базы вспомогательных веществ для разработки твердых лекарственных форм в скобочной нотации Мелентьева имеет вид:

$$\{Нап:\{Кр, Гл, Сах, Лак\},\{Св:\{Во, Сэт, Ссир, Кл\}, Раз:\{Наб, Газ, Усв\}, Анф:\{Ск, См, Ппр, Прол, Кор:\{Вк, Зап, Цв\}\} \quad (4)$$

В модели использованы следующие обозначения: **Нап** – наполнители, которые включают: **Кр** – крахмал, **Гл** – глюкозу, **Сах** – сахарозу, **Лак** – лактозу и т. д.; **Св** – связывающие, включающие: **Во** – воду очищенную, **Сэт** – спирт этиловый, **Ссир** – сахарный сироп, **Кл** – клейстер и т. д.; **Раз** – разрыхляющие, которые включают: **Наб** – набухающие, **Газ** – газообразующие, **Усв** – улучшающие смачиваемость и водопроницаемость; **Анф** – антифрикционные, включающие: **Ск** – скользящие, **См** – смазывающие, **Ппр** – противоприлипающие; **Прол** – пролонгаторы и т. д.; **Кор** – корригенты: **Вк** – вкуса, **Зап** – запаха, **Цв** – цвета и др. [15].

Остановимся подробнее на построении базы данных вспомогательных веществ. В процессе их подбора исследователю необходимо производить поиск фармацевтических субстанций и вспомогательных веществ по ряду критериев, таких как класс, способ применения и лекарственная форма, для получения более подробной информации о веществе и поставщиках, а также сохранять результаты оценки показателей контроля после исследования, и добавлять новые вещества.

В тексте словесного описания мы можем выделить основные понятия предметной области, которые представляют собой независимые сущности.

Полученное описание можно интерпретировать следующим образом:

- Вспомогательные вещества, как и фармацевтические субстанции, являются самостоятельной сущностью, поскольку предполагается большое их количество, но при этом они имеют ряд однотипных критериев. Хранение критериев необходимо обеспечить в отдельных таблицах для возможности связи с

другими сущностями в дальнейшем.

- Поскольку подбор веществ и оценка показателей контроля может производиться несколько раз, вводится такое понятие как результат оценки.

Сущность оценки связывает показатель контроля и вспомогательное вещество. Эти характеристики далее будут использованы для построения модели «сущность-связь» и ее нормализации при проектировании реляционной модели.

В основу построения модели положены следующие соображения [12]:

- каждое вспомогательное вещество может относиться к нескольким классам;

- каждая лекарственная форма имеет один способ применения, но каждое вспомогательное вещество или фармацевтическая субстанция могут применяться несколькими способами;

- фармацевтические субстанции имеют множество возможных синонимов;

- как фармацевтические субстанции, так и вспомогательные вещества могут иметь много разных поставщиков.

Отсюда вытекают основные сущности, положенные в основу модели «сущность-связь» (рис. 5): вспомогательное вещество; фармацевтическая субстанция; лекарственная форма; способ применения; класс вспомогательного вещества; поставщик; синоним; показатель контроля.

На рис. 6 представлена реляционная модель данных базы данных лекарственных и вспомогательных веществ.

Для обеспечения доступа к базе данных из внешних систем необходимо разработать API (*Application Programming Interface*) – интерфейс прикладного

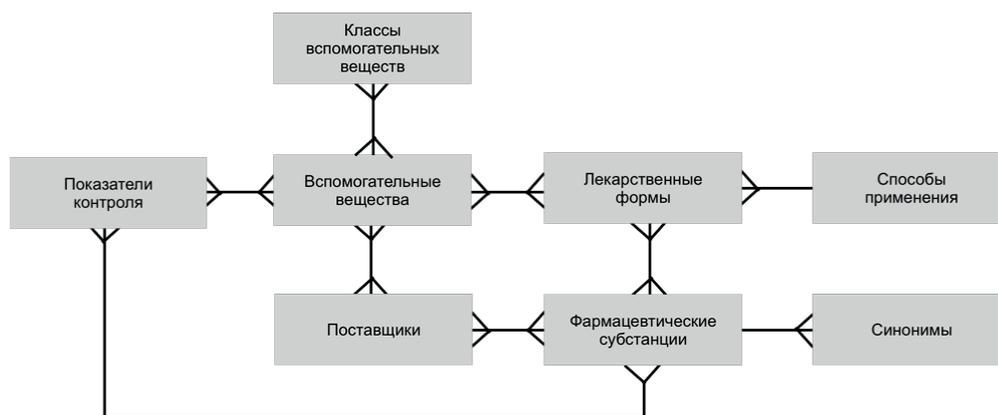


Рис. 5. Модель «Сущность-связь».

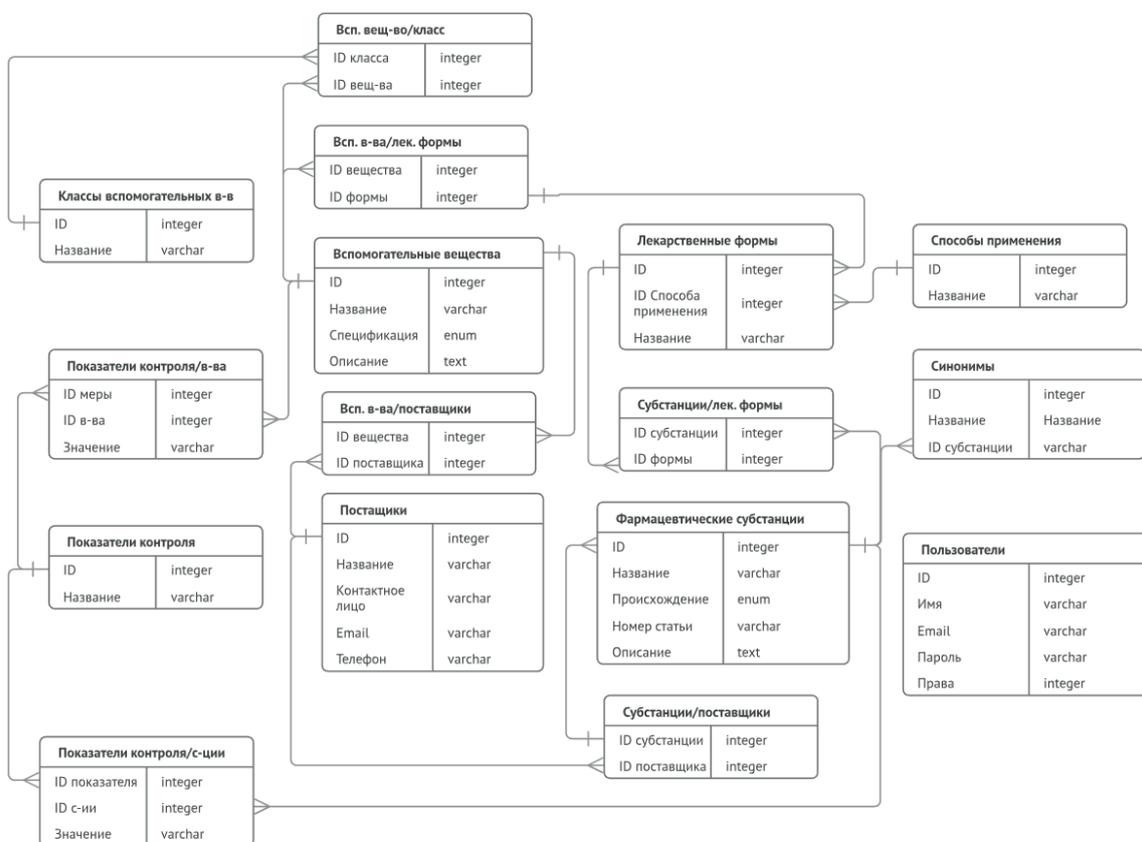


Рис. 6. Реляционная модель данных базы данных лекарственных и вспомогательных веществ.

программирования, для построения запросов в виде программного кода, которые впоследствии будут трансформированы в запрос на языке SQL с учетом особенностей той СУБД, которая используется в момент запуска приложения [16]. Стоит отметить, что при разработке web-приложения с использованием технологий SPA (Single Page Application) возможно использовать одинаковый API как для интерфейса приложения, так и для внешних систем. Такой подход заметно сокращает временные затраты, необходимые для разработки и дальнейшей поддержки системы, так как отсутствует необходимость поддерживать два интерфейса одновременно.

Подбор вспомогательных веществ является одной из основных задач, решаемых на стадии фармацевтической разработки лекарственного препарата. От успешного решения этой задачи зависит не только его эффективность, но и архитектура разрабатываемой для его получения технологической платформы.

Заключение

В результате проведенного исследования предложен системный подход к организации процесса информационной поддержки этапа фармацевтиче-

ской разработки твердых лекарственных форм на основе принципа QbD. Показано применение системного подхода для решения следующих задач:

- проектирование системного описания для построения теоретико-множественных моделей структуры информационной поддержки всего этапа вы-

полнения фармацевтической разработки;

- разработка информационной интеллектуальной системы управления, включающей ряд подсистем обработки информации и базы данных;
- разработка модели базы данных лекарственных и вспомогательных веществ.

Список литературы:

1. Энде Д.Дж. Производство лекарственных средств. Химическая технология от R&D до производства: пер. с англ. СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. 1280 с.
2. am Ende D., Bronk K.S., Mustakis J., O'Connor G., Santa Maria Ch.L., Nosal R., Watson T.J.N. API quality by design example from the Torcetrapib manufacturing process // *Journal of Pharmaceutical Innovation*. 2007. V. 2. № 3-4. P. 71–76.
3. Таптунов В.Н., Екимов С.Д., Гусева Е.В. Информационная интеллектуальная система для разработки схем производства твердых лекарственных форм // *Программные продукты и системы*. 2008. № 4. С. 160–161.
4. Волкова В.Н., Денисов А.А. Теория систем и системный анализ: учебник для бакалавров. М.: Юрайт, 2012. 679 с.
5. Rubin E., Tummala S., Both D., Wang C., Delany E. Emerging technologies supporting chemical process R&D and their increasing impact on productivity in the pharmaceutical industry. // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. № 7. P. 2794–2810.
6. Жуков Д. Зарубежный опыт управления инновационной активностью предприятий фармацевтической отрасли // *Инновационная экономика: информация, аналитика, прогнозы*. 2011. № 1. С. 35–38.
7. Борисова И.А., Сажнева Л.П. Перспективы и направления развития продукции информационно-коммуникационных систем // *Экономика и предпринимательство*. 2017. № 12-2 (89). С. 1169–1172.
8. Мелентьев В.А. Скобочная форма описания графов и ее использование в структурных исследованиях живучих вычислительных систем // *Автометрия*. 2000. Т. 38. № 4. С. 36–52.
9. Federsen H.-J. In search of sustainability: Process R&D in light of current pharmaceutical R&D challenges // *Drug Discov. Today*. 2006. V. 11. № 21-22. P. 966–974.
10. Алексеев К.В., Кедик С.А., Блынская Е.В. [и др.] *Фармацевтическая технология. Твердые лекарственные формы: учебное пособие* / Под ред. С.А. Кедика. М.: Институт фармацевтических технологий, 2011. 662 с.
11. Мешалкин В.П. Экспертные системы в химической технологии. М.: Химия, 1995. 367 с.
12. Меньшутина Н.В., Матасов А.В. Современные информационные системы хранения, обработки и анализа данных для предприятий химической и

References:

1. am Ende D.J. *Manufacture of medicines. Chemical technology from R & D to production: transl. from English*. St. Petersburg: OCP "Profession", 2015. 1280 p. (in Russ.)
2. am Ende D., Bronk K.S., Mustakis J., O'Connor G., Santa Maria Ch.L., Nosal R., Watson T.J.N. API quality by design example from the Torcetrapib manufacturing process. *Journal of Pharmaceutical Innovation*. 2007; 2(3-4): 71-76.
3. Taptunov V.N., Ekimov S.D., Guseva E.V. Information intellectual system for the development of schemes for the production of solid medicinal forms. *Programmnyye produkty i sistemy (Software Products and Systems)*. 2008; (4): 160-161. (in Russ.)
4. Volkova V.N., Denisov A.A. *Theory of systems and systems analysis*. Moscow: Yurait Publishing House, 2012. 679 p. (in Russ.)
5. Rubin E., Tummala S., Both D., Wang C., Delany E. Emerging technologies supporting chemical process R&D and their increasing impact on productivity in the pharmaceutical industry. *Chem.Rev.* 2006; 106(7): 2794-2810.
6. Zhukov D. Foreign experience in managing innovation activity of pharmaceutical companies. *Innovatsionnaya ekonomika: informatsiya, analitika, prognozy (Innovative Economics: Information, Analytics, Forecasts)*. 2011; (1): 35-38. (in Russ.)
7. Borisova I.A., Sazhneva L.P. Prospects and directions of development of products of information and communication systems. *Ekonomika i predprinimatel'stvo (Economics and Entrepreneurship)*. 2017; 12-2 (89): 1169-1172. (in Russ.)
8. Melentyev V.A. Bracket form of the graph description and its use in the structural investigations of enduring computer systems. *Avtometriya (Autometry)*. 2000; 38(4): 36-52. (in Russ.)
9. Federsen H.-J. In search of sustainability: Process R&D in light of current pharmaceutical R&D challenges. *Drug Discov.Today*. 2006; 11(21-22): 966-974.
10. Alekseev K.V., Kedik S.A., Blynskaya E.V. [et al.] *Pharmaceutical technology. Solid dosage forms: a training manual*. Ed. by S.A. Kedik. Moscow: Institute of Pharmaceutical Technology, 2011. 662 p. (in Russ.)
11. Meshalkin V.P. *Expert systems in chemical technology*. Moscow: Khimiya Publ., 1995. 367 p. (in Russ.)
12. Menshutina N.V., Matasov A.V. *Modern information systems for data storage, processing and analysis for chemical and related industries*. Moscow:

смежных отраслей. М.: РХТУ, 2011. 308 с.

13. Фармацевтическая разработка: концепция и практические рекомендации. Научно-практическое руководство для фармацевтической отрасли / Под ред. Быковского С.Н., Василенко И.А., Деминой Н.Б., Шохина И.Е., Новожилова О.В., Мешковского А.П., Спицкого О.Р. М.: Перо, 2015. 472 с.

14. Корнюшко В.Ф., Панов А.В., Богунова И.В., Николаева О.М., Флид А.А. Математические методы и информационные системы в химической технологии // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 2. С. 91–99.

15. Корнюшко В.Ф., Панов А.В., Богунова И.В., Николаева О.М., Флид А.А. Применение системного подхода для построения информационного пространства разработки состава готовых лекарственных форм // Прикладная информатика. 2018. Т. 13. № 3(75). С. 83–100.

16. Алькаев Р.Р., Учватов С.А., Толстых Н.Д. Обзор возможностей EMS SQL manager for SQL server // Apriori. Серия: Естественные и технические науки. 2016. № 3. С. 14–18.

RCTU Publ., 2011. 308 p. (in Russ.)

13. Pharmaceutical development: the concept and practical recommendations. Scientific and practical guide for the pharmaceutical industry. Eds. Bykovsky S.N., Vasilenko I.A., Demina N.B., Shokhin I.E., Novozhilova O.V., Meshkovskiy A.P., Spitskiy O.R. Moscow: Pero Publ., 2015. 472 p. (in Russ)

14. Kornushko V.F., Panov A.V., Bogunova I.V., Nikolaeva O.M., Flid A.A. System approach to informational support of pharmaceutical development of finished medicinal products. *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(2): 91-99. (in Russ.)

15. Kornushko V.F., Panov A.V., Bogunova I.V., Nikolaeva O.M., Flid A.A. The application of the system approach for building the information space for the development of the production of ready medicines. *Prikladnaya informatika (Applied Informatics)*. 2018; 13(3): 83-100. (in Russ.)

16. Alkayev P.P., Uchvatov S.A., Tolstykh N.D. Overview of EMS SQL manager for SQL server. *Apriori. Seriya: Estestvennyye i tekhnicheskiye nauki (Apriori. Series: Natural and Technical Sciences)*. 2016; (3): 14-18. (in Russ.)

Об авторах:

Корнюшко Валерий Федорович, доктор технических наук, профессор кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Богунова Ирина Владимировна, старший преподаватель кафедры биотехнологии и промышленной фармации Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Флид Александр Александрович, аспирант кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Николаева Ольга Михайловна, аспирант кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Гребенщиков Александр Алексеевич, магистр кафедры информационных систем в химической технологии 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:

Valery F. Korniyushko, D.Sc. (Engineering), Professor 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).

Irina V. Bogunova, Senior Lecturer of the Chair of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Alexander A. Flid, Postgraduate Student 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).

Olga M. Nikolaeva, Postgraduate Student 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).

Alexander A. Grebenshchikov, Student 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).

Для цитирования: Корнюшко В.Ф., Богунова И.В., Флид А.А., Николаева О.М., Гребенщиков А.А. Информационно-алгоритмическая поддержка разработки твердых лекарственных средств // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 5. С. 73–81. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-73-81

For citation: Korniyushko V.F., Bogunova I.V., Flid A.A., Nikolaeva O.M., Grebenshchikov A.A. Information-algorithmic support for development of solid pharmaceutical forms. *Tonkie khimicheskiye tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5): 73-81. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-73-81

100 ЛЕТ ВТОРОМУ МГУ

16 октября 2018 года на территории МПГУ состоялось торжественное собрание, приуроченное к празднованию 100 лет со дня основания Второго Московского государственного университета.

Революция 1917 года в России привела к преобразованию всех общественных отношений и глубокому реформированию отечественной высшей школы. В вузах предполагалось открытие широкого доступа в аудитории для всех желающих учиться без различия пола и социальной принадлежности; отмена ученых степеней и званий, форменной одежды и знаков различия; отмена платы за обучение и, наоборот, материальное обеспечение учащихся в виде стипендий; отмена автономии и самоуправления вузов, централизация управления вузами и включение их в общую систему государственного механизма по подготовке необходимых стране кадров.

16 октября 1918 г. Коллегия Наркомпроса РСФСР постановила «преобразовать Высшие женские курсы во 2-й Московский Государственный Университет, сделав его смешанным учебным заведением, но не считая его вновь созданным...». Вуз стал государственным, сохранил ядро профессорско-преподавательского состава, учебные программы, но теперь здесь могли учиться и юноши. Пост ректора сохранил за собой известный русский механик и математик Сергей Алексеевич Чаплыгин, более десяти лет возглавлявший Московские высшие женские курсы (МВЖК). К концу октября 1918 г. были сформированы Правление и Совет Университета. Был назначен комиссар Наркомпроса. Заметное место в управлении вузом занял Совет старост, в ведении которого находились вопросы учебы и быта студентов. 20 августа 1919 г. произошло объединение 1-го МГУ, историко-филологического и большей части физико-математического факультетов 2-го МГУ. Вместе с последним в 1-ый МГУ перешел и Сергей Алексеевич Чаплыгин.

В те годы многое было «впервые». Решались сложнейшие задачи перестройки образования, подготовки инженерно-технических кадров, участия вузов в восстановлении и строительстве промышленности и сельского хозяйства. До революции фармацевтической промышленности в России практически не было, а потребности в медикаментах удовлетворялись в основном немецкими фирмами. И только в 1918 г. был поставлен вопрос о создании отечественной химико-фармацевтической промышленности и необходимости подготовки кадров для нее.

В октябре 1919 г. на должность ректора 2-го МГУ назначается известный российский химик-органик Сергей Семенович Намёткин. И 9 марта 1920 года оставшееся от физико-математического факультета химико-фармацевтическое отделение стало отдельным факультетом. Сначала факультет имел собственно химико-фармацевтическое и судебно-химическое отделения. Но с 1924 и до 1930 года в его структуре было три отделения: основное (химико-фармацевтическое), аналитическое и ботанико-фармацевтическое. Срок обучения на химико-фармацевтическом факультете был 4 года (с 1927 г. – 5 лет). В 1923-24 гг. была введена производственная практика: так называемая «аптечная» – между вторым и третьим годом обучения и «заводская» – между третьим и четвертым. В разные годы деканами факультета были профессора Г.В. Вульф, А.Н. Реформатский, А.Б. Млодзиевский, М.И. Прозин. Здесь преподавали ведущие в своей области профессора и доценты: химики, физики, математики, ботаники, кристаллографы и фармакологи. Каждое отделение возглавлялось Президиумом. Вопросы, общие для всех отделений, решались на Ученом Совете факультета.

Расширение химико-фармацевтического факультета в сторону новых специальностей – бальнеологической, муниципальной и ботанической – было продиктовано самой жизнью. В целях оздоровления населения требовалось изучение естественных сил и богатств природы СССР, медикаменты нуждались в контроле и стандартизации. Коммунальные хозяйства должны были решать вопросы водоснабжения, канализации, полей орошения. Катастрофически не хватало судебных химиков. Между тем ни один вуз не готовил такого рода специалистов. Химико-фармацевтический факультет 2-го МГУ взял на себя задачу готовить химиков-аналитиков, химиков-криминалистов, химиков-биологов и гидробиологов, специалистов по изучению минеральных вод и лечебных грязей.

На факультете интенсивно велась научно-исследовательская работа: за 6 лет с 1922 г. было опубликовано более 300 печатных работ и 11 научных монографий. Широкое развитие получили научные коллоквиумы при лабораториях и научные студенческие кружки. По инициативе студентов с октября 1923 г. стал издаваться научно-популярный «Химико-фармацевтический журнал». Весной 1927 г. на факультете было организовано «Научное химико-фармацевтическое общество» под председательством проф. А.Н. Реформатского. Общество одним из первых в стране объединило ученых, производственников и студентов для совместной работы.



Ректор 2-го МГУ С.С. Намёткин



Химфак 2-го МГУ. В центре – проф. А.Н. Реформатский

В 1925-27 годах началось развитие высшего технического образования. Страна остро нуждалась в инженерах, и молодежь факультета стремилась идти «из аптек на производство». Отвечая требованиям времени, надо было бороться за изменение учебного плана, бороться с отсутствием в нем ряда технических дисциплин, необходимых инженеру-технологу. Рамки университета мешали росту факультета с производственным уклоном. В сентябре 1929 года химико-фармацевтический факультет становится химическим факультетом ВТУ-Зовского типа со специальностями: химико-фармацевтической, основной промышленности, анилино-красочной, эфирно-мас-

ляничной, редких элементов, коксобензолной и органического синтеза, вводится «непрерывная» производственная практика. Одним из уникальных учебно-вспомогательных учреждений 2-го МГУ был организованный в 1920 г. профессором А.М. Беркенгеймом фармацевтический завод. Он являлся не только местом заводской практики студентов-фармакологов, но и базой для опытно-промышленной отработки лабораторных технологий. С 1921 г. здесь выпускались отечественные лекарственные препараты.

С 1918 по 1930 гг. химико-фармацевтический факультет 2-го МГУ выпустил около 1000 специалистов-химиков.

В 1929 г. в стране началась широкомасштабная кампания по реорганизации вузов, направленная на углубление их специализации в связи с потребностями народного хозяйства. Предстояло создание новых вузов и разукрупнение существующих. 18 апреля 1930 года был издан приказ по Наркомпросу о реорганизации 2-ого МГУ. Из химфака был организован самостоятельный химико-технологический институт. А в сентябре 1930 года решением ВСНХ и Всехимпрома на базе существующих в Москве отдельных химико-технологических институтов, а также химфаков 1-го и 2-го МГУ был организован Единый московский химико-технологический институт. Но уже 10 мая 1931 г. филиал № 3 ЕМХТИ стал самостоятельным ВУЗом и получил официальное название «Институт тонкой химической технологии», впоследствии МИТХТ им. М.В. Ломоносова. В 2015 году МИТХТ вошел в состав Московского технологического университета, ныне МИРЭА – Российского технологического университета.



Физико-химический корпус 2-го МГУ (ул. М. Пироговская, д. 1)

По материалам Музея истории МИТХТ

*Заместитель заведующего
Музеем истории МИТХТ
Г.Н. Яковлева*

Свидетельство о регистрации СМИ *ПИ № ФС77-64884* от 10 февраля 2016 г.

Подписано в печать *1 ноября 2018 г.*
Уч.-изд. листов 10,5

Формат 60×90/8
Тираж 100 экз.

Печать цифровая
Заказ № 1056

МИРЭА - Российский технологический университет
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 998.90 руб.