

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА
ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2023

№ 32

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2023

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.
О.А. Зайцева – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федушак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **ВН.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 29.12.2023 г. Формат 70x108^{1/16}. Печ. л. 12,4. Усл. печ. л. 16,3. Тираж 50 экз. Заказ № 5732.

Цена свободная. Дата выхода в свет 12.01.2024 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

© Томский государственный университет, 2023

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

O.A. Zaitceva – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyskowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestrytakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 29.12.2023. Format 70x108¹/₁₆. Printed sheets 12,4. Conventional printed sheets 16,3. Circulation – 50 copies. Order N 5732.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Зарубина О.В., Романова А.С., Доржиева А.М. Определение высокозарядных элементов в растительных образцах: выбор методики микроволнового разложения	6
Колпакова Н.А., Фазлутдинова Ж.К., Сачков В.И. Влияние ультрафиолетового облучения раствора на закономерности сопряженного процесса электровосстановления палладия и водорода	23
Афзалетдинова Н.Г., Цыкалова М.М., Гайнуллина Ю.Ю. Экстракция сурьмы(III) дигексилсульфоксидом из растворов соляной кислоты и отделение ее от висмута(III)	38
Бурункова Ю.Э., Исмаилов Р.Т., Тарасов В.Е., Альхалил Дж. Влияние наночастиц As_2S_3 и золота на фотополимеризацию уретан-акрилатных мономеров	52
Guslyakov A.N., Razgulyaeva Yu.D., Turebaeva P.D., Bakibaev A.A., Yerkašov R.Sh. Synthesis and research of new complex compounds of rare earth element nitrates with N-methylglycolurils	62
Попов И.П. Об одной гипотезе Д.И. Менделеева	75
Овчинников М.Ю., Яруллин А.Р., Хурсан С.Л. <i>Ab initio</i> расчеты электронных спектров поглощения <i>para</i> -замещенных ароматических нитрозооксидов	87
Халилова Ю.А., Файзуллина Л.Х., Валеев Ф.А. Практичное превращение (+)- δ -кадинола в (4RS)-7-гидроксикаламинены	98
Юмагулова Р.Х., Янгиров Т.А., Аюпова А.Р., Захарова Е.М., Крайкин В.А. Тепло- и термостойкость (co)полиариленфталидов и их сополимеров со стиролом	107
Ермолаев Е.В., Жуков И.А., Ткачев Д.А., Григорьев М.В., Ахмадиева А.А. Исследование влияния фактора формы межслойных переходов на процесс трещинообразования металлокерамических плат и корпусов микросхем	122
Кычкин А.А., Кычкин А.К., Лебедев М.П. Исследование эпоксиангидридного связующего с наполнителями углеродных нанотрубок и карбида кремния методами рентгеноструктурного и динамического механического анализа	144
Саттаров А.Г., Салех А.Е.А., Сочнев А.В. Повышение прочности медицинской стали при обработке лазером	164
Ульев Л.М., Кузнецов М.Т., Гиль Т.А., Норин В.В., Каракчиева Н.И., Князев А.С., Саитова А.А., Кувардина Е.В. Повышение энергоэффективности установки подготовки и стабилизации нефти на промысле	172
Грачев Е.К., Буйновский А.С., Муслимова А.В., Илекис В.М., Карташов Е.Ю., Сыртанов М.С., Кругляков М.А., Сачков В.И. Исследование процесса водородной декрипитации вторичных магнитов NdFeB с предварительной трехстадийной очисткой поверхности	185

CONTENTS

Zarubina O.V., Romanova A.S., Dorzheeva A.M. Determination of the high field strength elements in plant samples: choice of procedure of microwave decomposition	6
Kolpakova N.A., Fazlutdinova Z.K., Sachkov V.I. Influence of ultraviolet irradiation of a solution on the patterns of the coupled process of electroreduction of palladium and hydrogen	23
Afzaletdinova N.G., Tsykalova M.M., Gainullina Yu.Yu. Extraction of antimony(III) with dihexylsulphoxide from solutions of hydrochloric acid and separation it from bismuth(III)	38
Burunkova J.A., Ismailov R.T., Tarasov V.E., Alkhalil G. Effect of As ₂ S ₃ and gold nanoparticles on the photopolymerization of urethane-acrylate monomers	52
Guslyakov A.N., Razgulyaeva Yu.D., Turebaeva P.D., Bakibaev A.A., Yerkaev R.Sh. Synthesis and research of new complex compounds of rare earth element nitrates with N-methylglycolurils	62
Popov I.P. About one hypothesis of D.I. Mendeleev	75
Ovchinnikov M.Yu., Yarullin A.R., Khursan S.L. <i>Ab initio</i> calculations of electronic absorption spectra of <i>para</i> -substituted aromatic nitroso oxides	87
Khalilova Yu.A., Faizullina L.Kh., Valeev F.A. Practical conversion of (+)- δ -cadinol to (4RS)-7-hydroxycalaminenes	98
Yumagulova R.Kh., Yangirov T.A., Ayupova A.R., Zakharova E.M., Kraikin V.A. Heat and heat resistance (co) of polyarylene phthalides and their copolymers with styrene	107
Ermolaev E.V., Zhukov I.A., Tkachev D.A., Grigoriev M.V., Akhmedieva A.A. Investigation of the influence of the shape factor of interlayer transitions on the process of cracking of metal-ceramic boards and chip housings	122
Kychkin A.A., Kychkin A.K., Lebedev M.P. Study of epoxyanhydride binder with fillers of carbon nano tube and silicon carbide by methods of X-ray structural and dynamic mechanical analysis	144
Sattarov A.G., Saleh A.E.A., Sochnev A.V. Increasing the strength of medical steel when processed by laser	164
Ulyev L.M., Kuznetsov M.T., Gil T.A., Norin V.V., Karakchieva N.I., Knyazev A.S., Saitova A.A., Kuvardina E.V. Energy efficiency increasing of the crude oil treatment plant in the field	172
Grachev E.K., Buinovskiy A.S., Muslimova A.V., Ilekis V.M., Kartashov E.Yu., Syrtanov M.S., Kruglyakov M.V., Sachkov V.I. Research of the process of hydrogen decipitation of end-of-life Nd-Fe-B magnets with preliminary three-stage surface cleaning.....	185

Научная статья

УДК 542.92:543.07

doi: 10.17223/24135542/32/1

Определение высокозарядных элементов в растительных образцах: выбор методики микроволнового разложения

**Ольга Васильевна Зарубина¹, Александра Сергеевна Романова²,
Анна Михайловна Доржеева³**

1, 2, 3 Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия

¹ zarub@igc.irk.ru

² sashar@igc.irk.ru

³ mahlyanova.anna@mail.ru

Аннотация. Для выбора оптимальных условий разложения образцов растительного происхождения при определении 23 высокозарядных элементов протестировано несколько способов разложения в системе нового поколения микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада). Данная система обеспечивает повышенную производительность, каждый автоклав на штативе образует собственную мини-микроволновую камеру для полного разложения пробы. Измерения выполняли на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT2 (Finnigan MAT, Germany). При оценке правильности результатов установлено хорошее соответствие между полученными и аттестованными значениями ГСО 8923–2007 (ЛБ-1, *Betulinus folium* (лист березы) ИГХ СО РАН, Россия), ГСО 8922–2007 (Тр-1 *Herbae pratenses* (травосмесь), ИГХ СО РАН, Россия), ГСО 8921–2007 (ЭК-1 *Elodea Canadensis Michaux* (элодея канадская), ИГХ СО РАН, Россия), GBW07605 (GSV-4 tea, Китай). Сравнение автоклавного и микроволнового разложения с трехступенчатым набором температуры и реакционной смесью $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ показало наилучшую сходимость результатов по изучаемым элементам, за исключением скандия и иттербия. Относительное стандартное отклонение составило в среднем 2–15% для всех стандартных образцов. Предлагаемый способ пробоподготовки успешно применен для анализа проб фитопланктона.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), система микроволнового разложения образцов туннельного типа, реакционная смесь

Благодарности: Все измерения проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН. Авторы выражают благодарность ведущим инженерам лаборатории изотопов ИГХ СО РАН Н.Н. Пахомовой и И.Н. Мысовской за поддержку и помощь в разработке методики пробоподготовки.

Для цитирования: Зарубина О.В., Романова А.С., Доржеева А.М. Определение высокозарядных элементов в растительных образцах: выбор методики микроволнового разложения // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 6–22. doi: 10.17223/24135542/32/1

Original article

doi: 10.17223/24135542/32/1

Determination of the high field strength elements in plant samples: choice of procedure of microwave decomposition

Olga V. Zarubina¹, Aleksandra S. Romanova², Anna M. Dorzheeva³

^{1, 2, 3} Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

¹ zarub@igc.irk.ru

² sashar@igc.irk.ru

³ mahlyanova.anna@mail.ru

Abstract. To select the optimal decomposition conditions for samples of plant origin in the determination of twenty-three high field strength elements, several decomposition methods were tested in a new generation microwave decomposition system of the tunnel type MultiVIEW (SCP SCIENCE, Canada). This system provides increased productivity: each autoclave on a tripod forms its own mini-microwave chamber for complete decomposition of the sample. Measurements were performed on a high-resolution mass spectrometer ELEMENT2 (Finnigan MAT, Germany). When evaluating the accuracy of the results, a close agreement was established between the obtained and certified values of GSO 8923-2007 (LB-1, *Betulinus folium* (birch leaf), IGC SB RAS, Russia); GSO 8922-2007 (Tr-1 *Herbae pratenses* (grass mixture), IGC SB RAS, Russia); GSO 8921-2007 (EC-1 *Elodea Canadensis Michaux* (*Elodea canadensis michaux*), IGC SB RAS, Russia); GBW07605 (GSV-4 tea, China). Comparison of autoclave and microwave decomposition with a three-stage temperature increase and the reaction mixture $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ showed the best convergence of results for the studied elements, with the exception of scandium and ytterbium. The relative standard deviation averaged 2-15% for all reference samples. The proposed method of sample preparation has been applied to the analysis of phytoplankton samples.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), high-charge (HEE) elements, autonomous system of microwave decomposition of tunnel-type samples, reaction mixture

Acknowledgments: All measurements were carried out using the equipment of the Center for Collective Use of "Isotope-Geochemical Research" of the Institute of Chemical Chemistry SB RAS. The authors express their gratitude to the leading engineers of the Isotope Laboratory of the Institute of Geochemistry and Chemical Chemistry SB RAS N.N. Pakhomova and I.N. Mysovskaya for support and assistance in developing the sample preparation technique.

For citation: Zarubina, O.V., Romanova, A.S., Dorzheeva, A.M. Determination of the high field strength elements in plant samples: choice of procedure of microwave decomposition. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 32, 6–22. doi: 10.17223/24135542/32/1

Введение

В настоящее время изучение изменений в окружающей среде является одной из важнейших задач в экологическом мониторинге. Интенсивное промышленное использование природных ресурсов, вырубка лесов и загрязнение

ландшафтов вызвали увеличение уровня антропогенного воздействия на природные объекты: воздух, воду, растения и почвы. Особое внимание уделяется экологическим исследованиям, направленным на изучение поведения высокотоксичных элементов в биосфере. Ранее считалось, что изучаемые элементы легко выводятся из организма млекопитающих после приема внутрь, однако ряд современных публикаций показал токсичность данной группы элементов для различных живых организмов [1–4]. Изучение содержания высокотоксичных элементов в растениях позволяет оценить степень загрязнения городских и сельских ландшафтов [1, 3, 5]. Уровень содержания высокотоксичных элементов может служить маркером в биообъектах для оценки экологической ситуации в регионе [2, 3].

Содержания ВЗЭ в растениях находится в диапазоне 0,001–1 мг/кг на сухой образец [6], что требует усовершенствования методики разложения для переведения определяемых элементов из твердых образцов в раствор. Для определения таких низких содержаний необходимо применение современных высокочувствительных методов анализа. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) существенно расширяет возможности элементного анализа за счет одновременного определения практически всех химических элементов с низкими пределами обнаружения (до 10^{-12} мг/мл в растворе) и позволяет проводить прямое определение всех исследуемых элементов в растительных образцах. Основными требованиями масс-спектрометрического метода являются полный перевод элементов в раствор, обеспечение устойчивости растворов и снижение матричных эффектов при анализе. Стадия химической пробоподготовки является самой сложной и продолжительной. Оптимизация условий микроволнового разложения образцов с органической составляющей, а именно сокращение временных затрат на разложение и выбор реакционной смеси, остается актуальной до сих пор [1, 6–11].

Цель настоящей работы – выбор оптимальной методики микроволнового разложения растительных образцов в микроволновой системе нового поколения туннельного типа MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада) с последующим МС-ИСП определением высокотоксичных элементов.

Все работы выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования (ЦКП) «Изотопно-геохимические исследования» Института геохимии им А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск).

Материалы и методы исследования

Объектами анализа являются стандартные образцы растительного происхождения: ГСО 8923–2007 (ЛБ-1, *Betulinus folium* (лист березы) ИГХ СО РАН, Россия); ГСО 8922–2007 (Тр-1 *Herbae pratenses* (травосмесь), ИГХ СО РАН, Россия); ГСО 8921–2007 (ЭК-1 *Elodea Canadensis Michaux* (элодея канадская), ИГХ СО РАН, Россия); GBW07605 (GSV-4 tea, Китай) [12–15], аттестованные по разному количеству элементов и образцы фитопланктона Иркутского водохранилища, отобранные сотрудниками ИГХ СО РАН.

Навески образцов взвешивали на аналитических весах Sartorius AG (CP 225 D, Germany) с точностью до четвертого знака. Микроволновое разложение проводили в микроволновой системе нового поколения туннельного типа MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада), автоклавное – в аналитическом модуле автоклавной пробоподготовки МКП 03 («Анкон-АТ», Россия).

Для приготовления всех растворов (промывочные, градуировочные и анализируемые) использовали воду, очищенную с помощью аппарата Milli Q (Millipore SAS, Франция), дозировка и раздача воды проводятся через дозатор Q-POD (первой степени чистоты). Двойную и тройную перегонку кислот (HNO₃, HF, HCl, все кислоты марки осч) осуществляли последовательно в системах глубокой очистки кислот: subPUR/duo PUR Milestone microwave laboratory systems, затем в Savillex DST-1000 sub-boiling Distillation System User's Manual [10, 16]. Для полноты вскрытия исследуемых образцов использовали перекись водорода медицинскую (ГОСТ 177–88).

Экспериментальные исследования проводили на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT2 (Finnigan MAT, Germany), дающем возможность работать в режимах низкого 400 (LR-Low), среднего 4 000 (MR-Medium) и высокого 10 000 (HR-High) разрешений, с использованием предусмотренного в приборе заземляющего электрода. При работе на высокочувствительном приборе ELEMENT2 многих интерференций и возможных повышений предела обнаружения можно избежать путем оптимального выбора режима масс разрешения прибора М/ДМ для изотопов определяемых элементов [10, 15]. Основные операционные условия представлены в табл. 1.

Таблица 1

Операционные условия для масс-спектрометра ELEMENT2

Мощность генератора	1 200 Вт;
Отраженная мощность	< 4 Вт
Расходы газовых потоков (аргон):	
транспортирующего	0,8–0,95 л мин ⁻¹
плазмообразующего	16 л мин ⁻¹
вспомогательного	0,9–1,2 л мин ⁻¹
Скорость подачи раствора (с подкачкой)	0,9 мл мин ⁻¹
Распылитель	Meinhard, концентрический
Распылительная камера	Кварцевая с охлаждением до 3°C
Время подвода образца	60 с
Время регистрации спектра	100–120 с
Время промывки	(3% HNO ₃) 120–240 с
Чувствительность	1 × 10 ⁶ имп с ⁻¹ на 1 нг мл ⁻¹ In
Внутренний стандарт	Rh (2 нг мл ⁻¹)

Перед началом измерений проводили настройку прибора и оптимизацию инструментальных параметров с целью получения максимального значения аналитического сигнала и его стабильности. Калибровку масс-спектрометра выполняли по раствору Tuning solution (tune) с концентрацией 1 ppb определяемых элементов. Выбор такого способа градуировки обусловлен необходимостью одновременно определить максимально возможное количество

элементов в одном растворе и учесть матричные помехи. Для расчета концентраций определяемых элементов применяли градуировку по сертифицированным растворам CLMS-1-4 фирмы SPEX (США) с концентрациями элементов 0,1; 1,0; 5,0 нг мл⁻¹ и контролем дрейфа сигнала по внутреннему стандарту, в качестве которого был выбран ¹⁰³Rh. Для перевода анализируемого раствора в аэрозоль использовали концентрический низкотоковый распылитель Meinhard (0,1 мл мин⁻¹) [1, 12]. Для контроля правильности полученных результатов использовали ICP Multi Element Standard Solution-Sol X CertiPUR CertiPUR for Surface Water Testing, Sol XII CertiPUR (MERCK, Германия) и Combined Quality Control Standart IQC-026 (NIST, США).

Эксперимент

Микроволновое разложение. Для выбора оптимальных условий микроволнового кислотного разложения проводили подбор реакционной смеси, скорости подъема температуры, времени выдерживания образца и количества этапов нагрева. Высокое давление необходимо для полного окисления органического вещества и при разложении наиболее трудновскрываемых элементов в исследуемых образцах. Наиболее эффективным способом химической подготовки растительных образцов является разложение в смеси минеральных кислот (HNO₃, HCl, HF) и H₂O₂ в различных сочетаниях [1, 11, 13, 17–22]. Все это учитывалось при усовершенствовании процедуры химической пробоподготовки растительных образцов в системе нового поколения MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада) (табл. 2).

Таблица 2

Методики разложения растительных образцов в системе микроволнового разложения MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада)

Методика	Реакционная смесь	Режимы
1	3 мл HNO ₃ + 0,1 мл HF + 1 мл HCl	1) выход на температурный режим 15 мин; выдерживание 180°C 10 мин; 2) выход на температурный режим 10 мин; выдерживание 200°C 10 мин
2	3 мл HNO ₃ + 0,05 мл HF + 1 мл H ₂ O ₂	1) выход на температурный режим 10 мин; выдерживание 150°C 15 мин; 2) выход на температурный режим 10 мин; выдерживание 200°C 10 мин
3	2 мл HNO ₃ + 0,05 мл HF + 0,5 мл H ₂ O ₂	1) выход на температурный режим 10 мин; выдерживание 120°C 5 мин; 2) выход на температурный режим 10 мин; выдерживание 180°C 5 мин; 3) выход на температурный режим 10 мин; выдерживание 200°C 5 мин

Для перевода определяемых элементов из твердых образцов в раствор применяли три методики кислотного разложения в системе микроволнового разложения. Туннельная система разложения позволяет загружать 12-позиционный штатив с 12 сосудами. Перед загрузкой в систему все

сосуды с автоклавами закрывали стопорной пластиной и предохранительной крышкой из фторополимера (ПТФЭ) для сбрасывания избыточного давления. Каждая позиция на штативе образует собственную мини-микроволновую камеру мощностью 350 Вт и имеет специализированные ИК-датчики контроля температуры в автоклавах для полного разложения пробы. Мощность работы магнетронов постоянно контролировалась в реальном времени с помощью цепей обратной связи по температуре. Следует отметить, что процесс включения / отключения магнетрона автоматизирован и позволяет удерживать температуру на заданном плато. Ограничения температуры 200°C и давления в 34 атм обусловлены материалом автоклава. На графическом интерфейсе системы микроволнового разложения прослеживается разложение пробы в каждом сосуде. На графике для каждого автоклава в реальном времени показана заданная температура (1), фактическая температура сосуда (2) и мощность работы магнетрона (3) в процентах от максимально допустимой мощности.

Методика 1 (рисунок 1): При разложении образцов по методике 1 навеску 0.0050 г помещали в тефлоновые автоклавы, добавляли смесь концентрированных перегнанных кислот (3мл HNO₃+0.1мл HF+1мл HCl) и загружали в микроволновую систему.

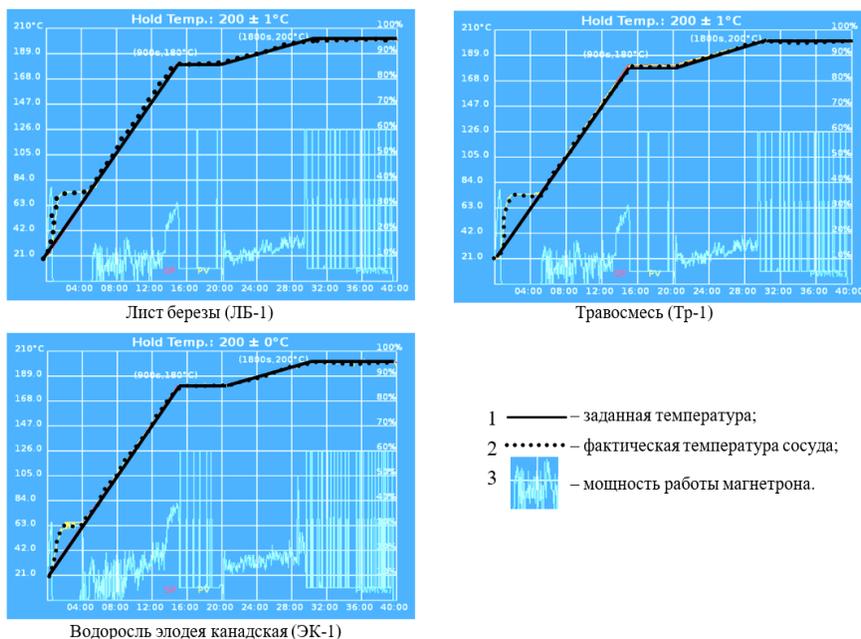


Рис. 1. График реального времени поэтапного разложения по методике 1 стандартных образцов ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1 (ИГХ СО РАН, Россия)

Для данной методики (см. рис. 1) были заданы два этапа набора температуры и выдерживание образца в течение определенного времени. Первый этап разложения включал в себя достижение заданной температуры 180°C

(выход на режим 15 мин, выдерживание 10 мин), второй этап разложения проходил при 200°C (выход на режим 10 мин, выдерживание температуры в течение 10 мин), затем проходила фаза охлаждения. Общее время разложения образцов при двухступенчатом нагреве составляло 45 мин. На рис. 1 показаны графики разложения растительных стандартных образцов. Для всех исследуемых проб в диапазоне 20–70°C наблюдается резкий скачок температуры. Смесь азотной и соляной кислот 3:1 является сильным окислителем, и даже при комнатной температуре активно идет реакция разложения с выделением тепла для всех исследуемых проб. Использование HNO₃ с H₂O₂ для разложения растительных образцов предпочтительнее, чем HNO₃ с HCl, так как позволяет избежать появления дополнительных наложений при МС-ИСП измерениях [10].

При разложении образцов по методикам 2 и 3 навески 0,0050 г также помещали в тefлоновые автоклавы. Добавляли смесь концентрированных перегнаных кислот и перекись водорода для методики 2: 3мл HNO₃ + 0,05мл HF + 1мл H₂O₂, для методики 3: 2мл HNO₃ + 0,05 мл HF + 0,5 мл H₂O₂. Штатив с автоклавами загружали в микроволновую систему на 45 мин.

Методика 2 (рис. 2). Первый этап разложения включал в себя достижение заданной температуры 150°C (выход на режим 10 мин, выдерживание 15 мин), затем проходил второй этап разложения с набором температуры 200°C (выход на режим 10 мин, выдерживание 10 мин), далее фаза охлаждения. Для устранения резкого скачка температуры в диапазоне 20–70°C было принято решение изменить реакционную смесь и этапы нагрева.

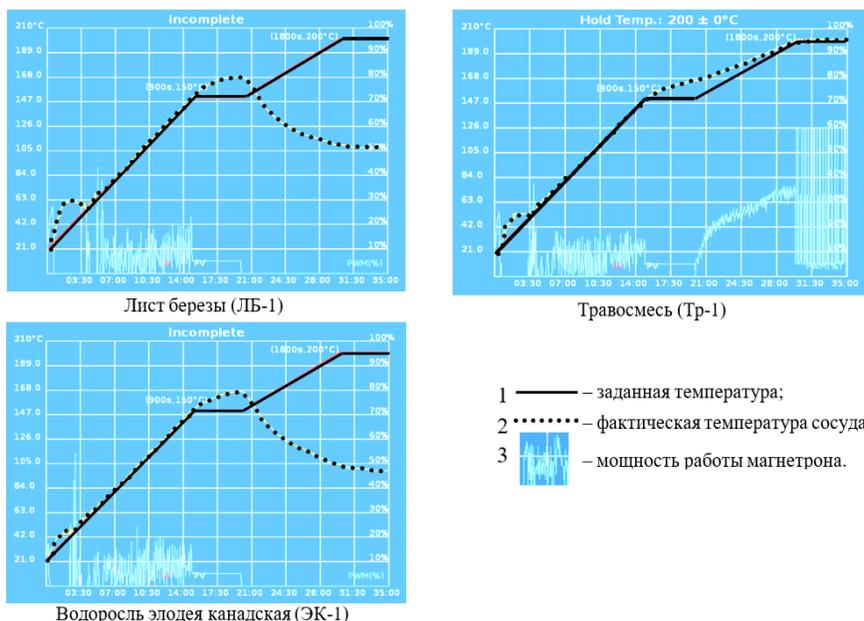


Рис. 2. График реального времени поэтапного разложения по методике 2 стандартных образцов ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1 (ИГХ СО РАН, Россия)

Вместо соляной кислоты взяли перекись водорода, так как образцы содержат трудноокисляемую органику, и снизили промежуточную температуру нагрева с 180 до 150°C. На графиках реального разложения проб (см. рис. 2) показано, что также наблюдается скачок температуры в диапазоне 20–70°C для всех проб, а при температуре 150°C идут резкий набор и повышение давления в автоклаве, магнетрон не может контролировать температуру в системе. В результате происходит сброс давления и отключение нагрева, что может быть причиной неполноты разложения проб, о чем свидетельствует наличие небольшого количества осадка в полученных растворах.

Методика 3 (рис. 3, 4). Первый этап разложения включал в себя достижение заданной температуры 120°C (выход на режим 10 мин, выдерживание 5 мин); затем проходил второй этап разложения с набором температуры 180°C (выход на режим 10 мин, выдерживание 5 мин); третий этап разложения проходил с набором температуры 200°C (выход на режим 10 мин, выдерживание 5 мин).

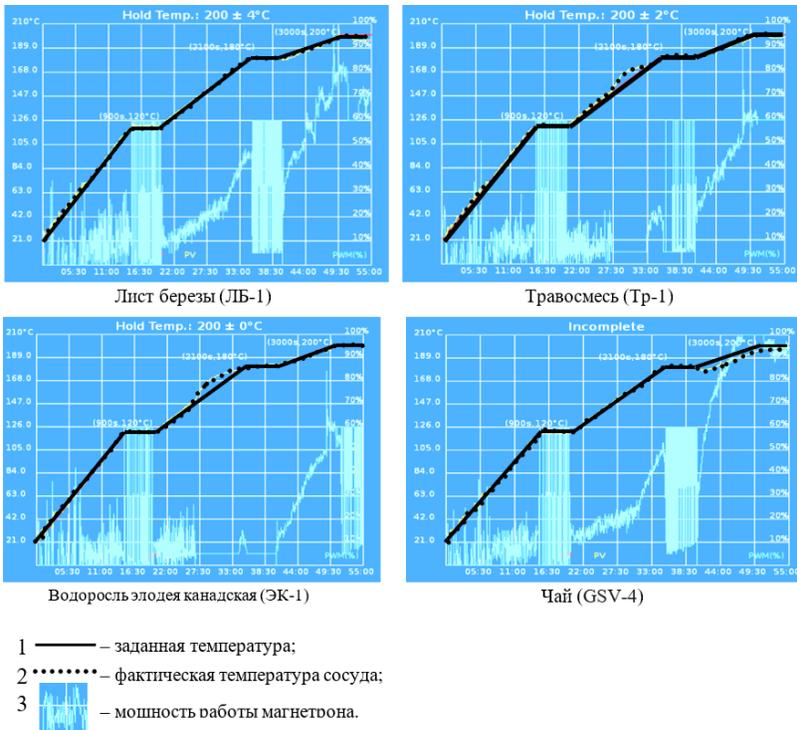


Рис. 3. График реального времени поэтапного разложения по методике 3 стандартных образцов ЛБ-1, Тр-1, ЭК-1 (ИГХ СО РАН, Россия) и GSV-4 (чай, КНР)

В методике 3 реакционную смесь оставили прежней, но изменили этапы нагрева (см. рис. 3, 4). При постепенном нагреве автоклавов с пробами не происходило резкого скачка температуры на всем промежутке времени.

По окончании процедуры разложения по всем методикам автоклавы охлаждали до комнатной температуры. Полученные растворы количественно переносили в одноразовые полипропиленовые пробирки, доводили водой до метки 50 мл и тщательно перемешивали. Итоговый фактор разбавления растворов к измерению на масс-спектрометре составлял 2 000.

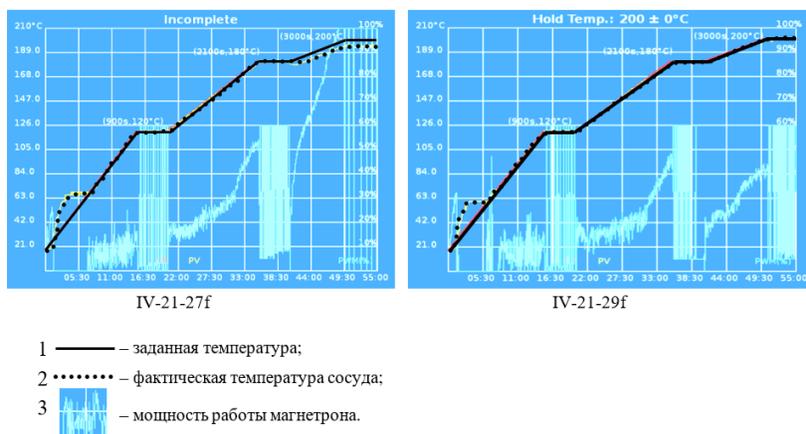


Рис. 4 График реального времени поэтапного разложения проб фитопланктона

Автоклавное разложение. Для обеспечения полноты вскрытия исследуемых проб фитопланктона и стандартных образцов использовали автоклавное разложение в аналитическом модуле автоклавной пробоподготовки МКП 03 («Анкон-АТ», Россия). Навеску сухой пробы 0,0050 мг помещали в тефлоновые вкладыши, добавляли 3 мл HNO_3 + 0,4 мл HCl + 0,15 мл HF , выдерживали 12 ч при комнатной температуре, после добавляли 1 мл 33%-ной H_2O_2 . Сосуды помещали в автоклавные «бомбы» из титанового сплава, выдерживали «режим» при 160°C в течение 30 мин, затем переходили в «режим» 180°C и выдерживали 60 мин. По окончании процедуры автоклав охлаждали до комнатной температуры, растворы количественно переносили в одноразовые полипропиленовые пробирки и доводили водой до метки 50 мл. Разложение образцов осуществляли партиями по 12–18 образцов [23, 24]. Общее время пробоподготовки составило более 20 ч.

Результаты и их обсуждение

Все методики микроволнового и автоклавного разложения были применены для стандартных образцов ГСО 8923–2007 (ЛБ-1, *Betulinus folium* (лист березы) ИГХ СО РАН, Россия), ГСО 8922–2007 (Тр-1 *Herbae pratenses* (травосмесь), ИГХ СО РАН, Россия), ГСО 8921–2007 (ЭК-1 *Elodea Canadensis* Michaux (элодея канадская), ИГХ СО РАН, Россия), GBW07605 (GSV-4 tea, Китай) [12–14] и проб фитопланктона Иркутского водохранилища. Для контроля правильности полученных результатов стандартных образцов и исследуемого материала фитопланктона были выбраны результаты автоклав-

ного разложения [24]. В табл. 3–7 приведены результаты определения высокозарядных элементов в стандартных образцах растений и пробах фитопланктона после автоклавного и микроволнового разложения методом МС-ИСП [12–15, 24].

Для стандартных образцов ЛБ-1, Тр-1, ЭК-1 и GSV-4 [12–15] в основном концентрации большинства определяемых элементов, полученных после разных способов химической подготовки, согласуются в пределах погрешности между собой и с аттестованными значениями (см. табл. 3–7). Следует отметить согласованность полученных результатов с данными автоклавного разложения и методикой 3 для всех определяемых элементов.

Таблица 3

Результаты МС-ИСП определения концентраций высокозарядных элементов в стандартном образце листа березы (ЛБ-1) после автоклавного и микроволнового разложения, мг/кг

Элемент	$C_{атт} \pm \Delta$	$C \pm \Delta$, автоклав, n = 5	$C \pm \Delta$, методика 1, n = 5	$C \pm \Delta$, методика 2, n = 5	$C \pm \Delta$, методика 3, n = 5
Sc	0,30 ± 0,04	0,30 ± 0,02	1,82 ± 0,48	0,42 ± 0,03	0,30 ± 0,42
Ti	59 ± 12	51 ± 4	54 ± 4	65 ± 15	58 ± 8
Y	0,7 ± 0,7	0,71 ± 0,05	0,72 ± 0,15	0,90 ± 0,51	0,82 ± 0,37
Zr	5,5 ± 1,6*	1,5 ± 0,1	1,8 ± 0,2	2,2 ± 0,5	1,8 ± 0,1
Nb	0,20 ± 0,03*	0,20 ± 0,02	0,34 ± 0,03	н.о.	0,22 ± 0,03
La	0,82 ± 0,09	0,81 ± 0,04	1,01 ± 0,26	1,08 ± 0,32	0,93 ± 0,02
Ce	1,50 ± 0,12	1,51 ± 0,22	1,92 ± 0,41	2,10 ± 0,72	1,71 ± 0,21
Pr	0,19 ± 0,02*	0,19 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,24 ± 0,07	0,20 ± 0,01
Nd	0,69 ± 0,06	0,72 ± 0,04	0,85 ± 0,05	0,95 ± 0,04	0,73 ± 0,03
Sm	0,132 ± 0,015	0,140 ± 0,031	0,152 ± 0,082	0,171 ± 0,071	0,154 ± 0,014
Eu	0,026 ± 0,005	0,083 ± 0,005	0,030 ± 0,002	н.о.	0,029 ± 0,007
Gd	0,15 ± 0,04*	0,17 ± 0,05	0,14 ± 0,09	0,19 ± 0,04	0,17 ± 0,01
Tb	0,022 ± 0,003	0,025 ± 0,002	0,021 ± 0,011	0,029 ± 0,002	0,023 ± 0,001
Dy	0,12 ± 0,01*	0,16 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01
Ho	0,026 ± 0,003*	0,025 ± 0,002	0,024 ± 0,002	0,028 ± 0,001	0,027 ± 0,001
Er	0,07 ± 0,01*	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,04	0,08 ± 0,03	0,08 ± 0,03
Tm	0,011 ± 0,003*	0,011 ± 0,001	0,011 ± 0,002	0,012 ± 0,004	0,011 ± 0,004
Yb	0,074 ± 0,007	0,071 ± 0,005	0,064 ± 0,004	0,083 ± 0,005	0,076 ± 0,003
Lu	0,011 ± 0,001	0,011 ± 0,001	0,011 ± 0,006	0,012 ± 0,007	0,011 ± 0,006
Hf	0,06 ± 0,01*	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Ta	0,02*	0,020 ± 0,001	н.о.	н.о.	0,020 ± 0,001
Th	0,22 ± 0,03	0,22 ± 0,01	0,22 ± 0,07	0,24 ± 0,08	0,23 ± 0,01
U	0,082 ± 0,012	0,089 ± 0,005	0,083 ± 0,025	0,11 ± 0,07	0,084 ± 0,011

Примечание. $C \pm \Delta$ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95; * – ориентировочное значение; н.о. – не определено.

Для некоторых элементов отмечено расхождение результатов, полученных при разных способах пробоподготовки. По методике 1 для всех стандартных образцов установлены более высокие результаты по скандию

в сравнении с аттестованными значениями. Концентрации циркония в ГСО ЛБ-1, занижены по сравнению с ориентировочным значением, но согласуются между собой при всех способах пробоподготовки.

Для стандартного образца Эк-1 получили завышенные концентрации итербия по методике 1 и автоклавному разложению на 49% и заниженные по методике 2 на 43% по сравнению с аттестованным значением [14].

В связи с низким уровнем содержания в исследуемых стандартных образцах Hf и Ta, содержания по этим элементам представлены только в ориентировочных значениях [12–15]. Полученные концентрации гафния согласуются в пределах погрешности между собой и с ориентировочными значениями в исследуемых образцах (см. табл. 3–7), кроме стандартного образца элодеи канадской. Концентрации Hf и Ta в образце ЭК-1 характеризуются высокой погрешностью и заниженными результатами относительно ориентировочных значений при всех способах пробоподготовки, кроме методики 3.

Таблица 4

Результаты МС-ИСП определения концентраций высокозарядных элементов в стандартном образце травосмеси (Тр-1) после автоклавного и микроволнового разложения, мг/кг

Элемент	$C_{атт} \pm \Delta$	$C \pm \Delta$, автоклав, n = 5	$C \pm \Delta$, методика 1, n = 5	$C \pm \Delta$, методика 2, n = 5	$C \pm \Delta$, методика 3, n = 5
Sc	0,082 ± 0,008	0,084 ± 0,002	2,212 ± 0,211	0,051 ± 0,002	0,081 ± 0,001
Ti	33,3 ± 5,3	22,1 ± 4,1	33,2 ± 2,1	26,1 ± 7,2	29,1 ± 4,5
Y	0,16 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,03	0,16 ± 0,02
Zr	0,9*	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	н.о.	0,8 ± 0,1
Nb	0,082*	0,092 ± 0,04	0,390 ± 0,03	н.о.	0,079 ± 0,05
La	0,26 ± 0,09	0,26 ± 0,01	0,27 ± 0,12	0,28 ± 0,05	0,28 ± 0,09
Ce	0,50 ± 0,05	0,51 ± 0,04	0,56 ± 0,24	0,54 ± 0,02	0,56 ± 0,02
Pr	0,060 ± 0,009	0,060 ± 0,005	0,060 ± 0,004	0,060 ± 0,008	0,060 ± 0,002
Nd	0,22 ± 0,02	0,23 ± 0,03	0,24 ± 0,12	0,24 ± 0,01	0,22 ± 0,01
Sm	0,041 ± 0,003	0,038 ± 0,001	0,048 ± 0,023	0,048 ± 0,002	0,040 ± 0,002
Eu	0,0095 ± 0,0014	0,1931 ± 0,0020	0,0110 ± 0,0030	0,0122 ± 0,0060	0,0091 ± 0,0030
Gd	0,05*	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,01
Tb	0,01*	0,010 ± 0,001	0,050 ± 0,003	0,010 ± 0,003	0,010 ± 0,001
Dy	0,04*	0,040 ± 0,005	0,020 ± 0,002	0,030 ± 0,002	0,040 ± 0,002
Ho	0,007*	0,0060 ± 0,0001	0,0054 ± 0,0003	0,0051 ± 0,0002	0,0061 ± 0,0002
Er	0,017*	0,016 ± 0,001	0,017 ± 0,011	0,014 ± 0,002	0,017 ± 0,003
Tm	0,003*	0,0021 ± 0,0002	0,0021 ± 0,0001	0,0022 ± 0,0002	0,0032 ± 0,0001
Yb	0,018 ± 0,002	0,016 ± 0,004	0,016 ± 0,009	0,015 ± 0,005	0,017 ± 0,003
Lu	0,0029*	0,0025 ± 0,0002	0,0025 ± 0,0022	0,0024 ± 0,0001	0,0027 ± 0,0001
Hf	0,04 ± 0,02*	0,03 ± 0,02	0,02 ± 0,01	н.о.	0,04 ± 0,01
Ta	0,008*	0,009 ± 0,090	н.о.	н.о.	0,008 ± 0,040
Th	0,055 ± 0,005	0,063 ± 0,004	0,063 ± 0,013	0,058 ± 0,002	0,058 ± 0,002
U	0,017 ± 0,002*	0,019 ± 0,002	0,019 ± 0,009	0,018 ± 0,001	0,018 ± 0,001

Примечание. $C \pm \Delta$ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95; * – ориентировочное значение; н.о. – не определено.

Таблица 5

Результаты МС-ИСП определения концентраций высокозарядных элементов в стандартном образце элоден канадской (ЭК-1) после автоклавного и микроволнового разложения, мг/кг

Элемент	$C_{\text{ант}} \pm \Delta$	$C \pm \Delta$, автоклав, n = 5	$C \pm \Delta$, методика 1, n = 5	$C \pm \Delta$, методика 2, n = 5	$C \pm \Delta$, методика 3, n = 5
Sc	0,38 ± 0,02	0,43 ± 0,03	4,23 ± 0,09	0,50 ± 0,02	0,41 ± 0,03
Ti	77 ± 14	66 ± 5	74 ± 5	89 ± 6	74 ± 8
Y	1,3*	1,20 ± 0,08	1,30 ± 0,09	1,50 ± 0,05	1,40 ± 0,03
Zr	2,6*	1,7 ± 0,1	1,9 ± 0,2	2,2 ± 0,9	2,4 ± 0,4
Nb	н/д	0,18 ± 0,02	0,31 ± 0,03	н.о.	0,19 ± 0,01
La	2,05 ± 0,14	2,08 ± 0,11	2,03 ± 0,11	2,03 ± 0,21	2,07 ± 0,10
Ce	3,4 ± 0,3	3,7 ± 0,2	3,6 ± 0,8	3,6 ± 0,2	3,5 ± 0,2
Pr	0,42*	0,44 ± 0,02	0,44 ± 0,12	0,43 ± 0,04	0,44 ± 0,04
Nd	1,59 ± 0,17	1,62 ± 0,07	1,60 ± 0,06	1,73 ± 0,03	1,64 ± 0,02
Sm	0,31 ± 0,03	0,31 ± 0,02	0,30 ± 0,12	0,34 ± 0,08	0,32 ± 0,06
Eu	0,047 ± 0,008	0,046 ± 0,003	н.о.	н.о.	0,043 ± 0,004
Gd	0,35 ± 0,08*	0,36 ± 0,02	0,38 ± 0,02	0,37 ± 0,02	0,37 ± 0,08
Tb	0,041 ± 0,005	0,047 ± 0,003	0,042 ± 0,003	0,048 ± 0,002	0,045 ± 0,002
Dy	0,36 ± 0,13*	0,29 ± 0,02	н.о.	0,29 ± 0,01	0,34 ± 0,01
Ho	0,047 ± 0,008*	0,047 ± 0,003	н.о.	0,046 ± 0,009	0,047 ± 0,007
Er	0,13 ± 0,02*	0,13 ± 0,03	н.о.	0,14 ± 0,02	0,13 ± 0,02
Tm	0,021 ± 0,007*	0,017 ± 0,001	0,017 ± 0,001	0,018 ± 0,002	0,019 ± 0,004
Yb	0,074 ± 0,006	0,110 ± 0,007	0,110 ± 0,013	0,042 ± 0,040	0,062 ± 0,011
Lu	0,019 ± 0,003	0,016 ± 0,001	0,016 ± 0,001	0,019 ± 0,007	0,018 ± 0,004
Hf	0,08*	0,050 ± 0,021	0,032 ± 0,130	0,030 ± 0,141	0,070 ± 0,030
Ta	0,017 ± 0,004*	0,009 ± 0,005	н.о.	н.о.	0,015 ± 0,006
Th	0,40 ± 0,03	0,41 ± 0,02	0,41 ± 0,02	0,41 ± 0,04	0,41 ± 0,01
U	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,5 ± 0,1

Примечание. $C \pm \Delta$ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95; * – ориентировочное значение; н.о. – не определено; н/д – нет данных.

Таблица 6

Результаты МС-ИСП определения концентраций высокозарядных элементов в стандартном образце чая (GSV-4, Китай) после автоклавного и микроволнового разложения, мг/кг

Элемент	$C_{\text{ант}} \pm \Delta$	$C \pm \Delta$, автоклав, n = 5	$C \pm \Delta$, методика 3, n = 5
Sc	0,085 ± 0,013	0,094 ± 0,011	0,084 ± 0,011
Ti	24 ± 4	21 ± 2	23 ± 2
Y	0,36 ± 0,04	0,34 ± 0,02	0,35 ± 0,04
Zr	н/д	0,69 ± 0,06	0,55 ± 0,04
Nb	н/д	0,062 ± 0,010	0,061 ± 0,051
La	0,60 ± 0,04	0,60 ± 0,03	0,60 ± 0,02
Ce	1,0 ± 0,13	1,01 ± 0,06	0,91 ± 0,04
Pr	0,12 ± 0,02*	0,140 ± 0,008	0,110 ± 0,006
Nd	0,44 ± 0,04*	0,43 ± 0,03	0,43 ± 0,02
Sm	0,085 ± 0,023	0,111 ± 0,006	0,082 ± 0,003

Окончание табл. 6

Элемент	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$	$C \pm \Delta$, автоклав, $n = 5$	$C \pm \Delta$, методика 3, $n = 5$
Eu	$0,018 \pm 0,002$	$0,020 \pm 0,001$	$0,020 \pm 0,003$
Gd	$0,093 \pm 0,016^*$	$0,094 \pm 0,005$	$0,092 \pm 0,005$
Tb	$0,011 \pm 0,001^*$	$0,011 \pm 0,001$	$0,011 \pm 0,001$
Dy	$0,074 \pm 0,006^*$	$0,084 \pm 0,005$	$0,072 \pm 0,004$
Ho	$0,015 \pm 0,001^*$	$0,012 \pm 0,001$	$0,014 \pm 0,001$
Er	н/д	$0,039 \pm 0,003$	$0,036 \pm 0,003$
Tm	н/д	$0,006 \pm 0,0004$	$0,006 \pm 0,0001$
Yb	$0,044 \pm 0,005$	$0,042 \pm 0,003$	$0,043 \pm 0,002$
Lu	$0,007 \pm 0,001^*$	$0,007 \pm 0,001$	$0,006 \pm 0,001$
Hf	$0,029 \pm 0,005^*$	$0,023 \pm 0,001$	$0,028 \pm 0,001$
Ta	н/д	$0,0048 \pm 0,0004$	$0,0046 \pm 0,0004$
Th	$0,061 \pm 0,009$	$0,074 \pm 0,007$	$0,059 \pm 0,007$
U	н/д	$0,021 \pm 0,001$	$0,022 \pm 0,001$

Примечание. $C \pm \Delta$ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95; * – ориентировочное значение; н.о. – не определено; н/д – нет данных.

Таблица 7

Результаты МС-ИСП определения концентраций высокозарядных элементов в пробах фитопланктона после автоклавного и микроволнового разложения, мг/кг

Элемент	IV-21-27f	IV-21-27f	IV-21-29f	IV-21-29f
	$C \pm \Delta$, автоклав, $n = 5$	$C \pm \Delta$, методика 3, $n = 5$	$C \pm \Delta$, автоклав, $n = 5$	$C \pm \Delta$, методика 3, $n = 5$
Ti	$1,80 \pm 0,13$	$1,90 \pm 0,13$	$1,20 \pm 0,08$	$1,30 \pm 0,09$
Sc	350 ± 24	370 ± 25	150 ± 11	160 ± 12
Y	$4,8 \pm 0,3$	$4,9 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$
Zr	$6,5 \pm 0,5$	$8,0 \pm 0,7$	$2,7 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$
Nb	$0,88 \pm 0,07$	$1,01 \pm 0,09$	$0,37 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,03$
La	$8,6 \pm 0,4$	$8,5 \pm 0,5$	$2,6 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,2$
Ce	$16,1 \pm 0,9$	$16,2 \pm 0,9$	$5,3 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,4$
Pr	$1,9 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,03$	$0,6 \pm 0,03$
Nd	$7,2 \pm 0,4$	$7,0 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
Sm	$1,32 \pm 0,07$	$1,32 \pm 0,07$	$0,44 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,02$
Eu	$0,32 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,007$	$0,12 \pm 0,007$
Gd	$1,50 \pm 0,08$	$1,52 \pm 0,08$	$0,52 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,03$
Tb	$0,20 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,01$	$0,072 \pm 0,004$	$0,056 \pm 0,003$
Dy	$1,20 \pm 0,08$	$1,21 \pm 0,08$	$0,39 \pm 0,03$	$0,41 \pm 0,03$
Ho	$0,18 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,01$	$0,064 \pm 0,004$	$0,061 \pm 0,004$
Er	$0,50 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,01$
Tm	$0,074 \pm 0,005$	$0,075 \pm 0,005$	$0,024 \pm 0,002$	$0,032 \pm 0,002$
Yb	$0,45 \pm 0,03$	$0,48 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$
Lu	$0,070 \pm 0,005$	$0,070 \pm 0,005$	$0,024 \pm 0,002$	$0,033 \pm 0,002$
Hf	$0,21 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,005$	$0,10 \pm 0,005$
Ta	$0,060 \pm 0,003$	$0,060 \pm 0,003$	$0,0022 \pm 0,0001$	$0,0114 \pm 0,0005$
Th	$1,9 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$0,71 \pm 0,04$	$0,76 \pm 0,04$
U	$8,0 \pm 0,4$	$8,5 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,08$	$1,6 \pm 0,09$

Примечание. $C \pm \Delta$ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95.

В табл. 7 представлены результаты определения высокозарядных элементов в пробах фитопланктона после автоклавного и микроволнового разложения. Результаты, полученные по методике 3 для всех определяемых элементов фитопланктона, совпадают с результатами автоклавного разложения в пределах 2–4%.

Относительные погрешности определения высокозарядных элементов масс-спектрометрическим методом составляют от 1 до 15% и находятся приблизительно на одном уровне как для автоклавного разложения, так и для методики 3. Величина относительной погрешности более 10% наблюдается в основном для элементов, содержания которых находятся на уровне фоновых значений.

Заключение

В процессе работы опробованы разные методики химической подготовки растительных образцов, дополняющие друг друга и обеспечивающие переводение в раствор требуемых элементов. Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что предложенная методика 3 с использованием смеси кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ и трехступенчатым нагревом в микроволновой системе нового поколения дает возможность полного разложения всех образцов с последующим МС-ИСП анализом и получением результатов целого ряда высокозарядных элементов в широком диапазоне концентраций и с низкими пределами обнаружения в растительных образцах. Правильность подтверждена сравнением с аттестованными значениями определяемых элементов и другой пробоподготовкой. Погрешность определения высокозарядных элементов разработанной методики находится в пределах 15%. Применение данной методики для растительных образцов позволяет сократить общее время разложения проб до часа.

Список источников

1. Brioschi L. et al. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE // *Plant and Soil*. 2013. Vol. 366 (1-2). P. 143–163. doi: 10.1007/s11104-012-1407-0
2. Bergsten-Torralba L. et al. Toxicity of three rare earth elements, and their combinations to algae, microcrustaceans, and fungi // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2020. Vol. 201. Art. 110795. doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110795
3. Liu X. et al. Application of rare earth phosphate fertilizer in western area of China // *Journal of Rare Earths*. 2006. Vol. 24. P. 423–426. doi: 10.1016/S1002-0721(07)60418-9
4. Wilde E. et al. Toxicity of gadolinium to some aquatic microbes // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2002. Vol. 68 (3). P. 420–427.
5. Minganti V., Drava G. Tree bark as a bioindicator of the presence of scandium, yttrium and lanthanum in urban environments // *Chemosphere*. 2018. Vol. 193. P. 847–851. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.074
6. Sucharova J., Suchara I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures // *Analytica Chimica Acta*. 2006. Vol. 576 (2). P. 163–176.

7. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geoscience Frontiers*. 2019. Vol. 10 (4). P. 1285–1303.
8. Hoenig M. Preparation steps in environmental trace element analysis - facts and traps // *Talanta*. 2001. Vol. 54 (6). P. 1021–1038. doi: 10.1016/s0039-9140(01)00329-0
9. Chen J et al. Distribution of trace element contamination in sediments and riverine agricultural soils of the Zhongxin River, South China, and evaluation of local plants for biomonitoring // *J. Environ. Monit.* 2012. Vol. 14. P. 2663–2672. doi: 10.1039/C2EM30241A
10. Стандартный образец состава листа березы // Институт геохимии им. А.П. Виноградова. URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3448-standartnyj-obrazets-sostava-lista-berezy?Itemid=746> (дата обращения: 12.01.2023).
11. Стандартный образец состава травосмеси // Институт геохимии им. А.П. Виноградова. URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3449-standartnyj-obrazets-sostava-travosmesi?Itemid=746> (дата обращения: 12.01.2023).
12. Стандартный образец состава элодеи канадской // Институт геохимии им. А.П. Виноградова. URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3450-standartnyj-obrazets-sostava-elodei-kanadskoj?Itemid=746> (дата обращения: 12.01.2023).
13. Стандартный образец состава GBW07605 (tea leaves powder) [National Research Centre of Geonanalysis, 26 Baiwanzhuang Dajie, Beijing 100037, China]. URL: http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp (accessed: 12.01.2023).
14. Определение элементного состава образцов растительного происхождения (травы, листья) атомно-эмиссионным и масс-спектральными методами анализа : НСАМ № 512-МС. М., 2017. 57 с.
15. Мысовская И.Н., Смирнова Е.В., Ложкин В.И. Интерференции полиатомных и двухзарядных ионов при многоэлементном анализе геологических проб методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и их минимизация с помощью прибора высокого разрешения // *Масс-спектрометрия*. 2011. Т. 8, № 4. С. 242–258.
16. Пробоподготовка в микроволновых печах : теория и практика / пер. с англ. под ред. Г.М. Кингстона, Л.Б. Джесси. М. : Мир, 1991. 350 с.
17. Nóbrega J.A. et al. Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? // *Talanta*. 2012. Vol. 98. P. 272–276. doi: 10.1016/j.talanta.2012.06.079
18. Censi P. et al. Rare earths and trace elements contents in leaves: A new indicator of the composition of atmospheric dust // *Chemosphere*. 2017. Vol. 169. P. 342–350.
19. Momen A.A. et al. Optimization and comparison of two digestion methods for multi-element analysis of certified reference plant materials by ICP-AES. Application of Plackett-Burman and central composite designs // *Microchimica Acta*. 2008. Vol. 160. P. 397–403. doi: 10.1007/s00604-007-0776-1
20. Rocha D.L. et al. Greening sample preparation in inorganic analysis // *Trends Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 45. P. 79–92. doi: 10.1016/j.trac.2012.12.015
21. Николаева И.В. и др. Элементный анализ растительных стандартных образцов методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85 (6). С. 11–24. doi: 10.26896/1028-6861-2019-85-6-11-24
22. Судыко А.Ф. Определение урана, тория, скандия и некоторых редкоземельных элементов в двадцати четырех стандартных образцах сравнения инструментальным нейтроноактивационным методом // *Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Материалы V Международной конференции 13–16 сентября 2016. Томск : СТТ, 2016. С. 620–624.*
23. Сычев В.Г. Автоклавная пробоподготовка – важный этап современных методов элементного анализа. М. : ВНИИА, 2006. 24 с.
24. Смирнова Е.В., Зарубина О.В. Определение макро- и микроэлементов в биологических стандартных образцах растительного и животного происхождения методом

масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Стандартные образцы. 2014. Т. 3. С. 45–57.

References

1. Brioschi L. et al. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE // *Plant and Soil*. 2013. Vol. 366 (1-2). P. 143–163. doi: 10.1007/s11104-012-1407-0
2. Bergsten-Torralba L. et al. Toxicity of three rare earth elements, and their combinations to algae, microcrustaceans, and fungi // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2020. Vol. 201. Art. 110795. doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110795
3. Liu X. et al. Application of rare earth phosphate fertilizer in western area of China // *Journal of Rare Earths*. 2006. Vol. 24. P. 423–426. doi: 10.1016/S1002-0721(07)60418-9
4. Wilde E. et al. Toxicity of gadolinium to some aquatic microbes // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2002. Vol. 68 (3). P. 420–427.
5. Minganti V., Drava G. Tree bark as a bioindicator of the presence of scandium, yttrium and lanthanum in urban environments // *Chemosphere*. 2018. Vol. 193. P. 847–851. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.074
6. Sucharova J., Suchara I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures // *Analytica Chimica Acta*. 2006. Vol. 576 (2). P. 163–176.
7. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geoscience Frontiers*. 2019. Vol. 10 (4). P. 1285–1303.
8. Hoenig M. Preparation steps in environmental trace element analysis - facts and traps // *Talanta*. 2001. Vol. 54 (6). P. 1021–1038. doi: 10.1016/s0039-9140(01)00329-0
9. Chen J et al. Distribution of trace element contamination in sediments and riverine agricultural soils of the Zhongxin River, South China, and evaluation of local plants for biomonitoring // *J. Environ. Monit.* 2012. Vol. 14. P. 2663–2672. doi: 10.1039/C2EM30241A
10. *Reference material of birch leaf composition*. Institute of Geochemistry. A.P. Vinogradova. URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3448-standartnyj-obrazets-sostav-lista-berezy?Itemid=746> (accessed: 12.01.2023).
11. *Reference material of grass mixture composition*. Institute of Geochemistry. A.P. Vinogradova. URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3449-standartnyj-obrazets-sostava-travosmesi?Itemid=746> (accessed: 12.01.2023).
12. *Reference material for the composition of Elodea canadensis*. Institute of Geochemistry. A.P. Vinogradov. URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3450-standartnyj-obrazets-sostava-elodei-kanadskoj?Itemid=746> (accessed: 12.01.2023).
13. *Reference material composition GBW07605 (tea leaves powder)* [National Research Center of Geoanalysis, 26 Baiwanzhuang Dajie, Beijing 100037, China]. URL: http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp (accessed: 12.01.2023).
14. *Determination of the elemental composition of samples of plant origin (herbs, leaves) by atomic-emission and mass-spectral methods of analysis*. NSAM 512-MS. M., 2017. 57 p.
15. Mysovskaya I.N., Smirnova E.V., Lozhkin V.I. Interferences of polyatomic and doubly charged ions in the multi-element analysis of geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and their minimization using a high-resolution instrument // *Mass spectrometry*. 2011. V. 8 (4). P. 242-258.
16. *Sample preparation in microwave ovens. Theory and practice* // trl. from English ed. G.M. Kingston, L.B. Jesse. M.: Mir, 1991. 350 p.
17. Nóbrega J.A. et al. Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? // *Talanta*. 2012. Vol. 98. P. 272–276. doi: 10.1016/j.talanta.2012.06.079

18. Censi P. et al. Rare earths and trace elements contents in leaves: A new indicator of the composition of atmospheric dust // *Chemosphere*. 2017. Vol. 169. P. 342–350.
19. Momen A.A. et al. Optimization and comparison of two digestion methods for multi-element analysis of certified reference plant materials by ICP-AES. Application of Plackett-Burman and central composite designs // *Microchimica Acta*. 2008. Vol. 160. P. 397–403. doi: 10.1007/s00604-007-0776-1
20. Rocha D.L. et al. Greening sample preparation in inorganic analysis // *Trends Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 45. P. 79–92. doi: 10.1016/j.trac.2012.12.015
21. Nikolaeva I.V. et al. Elemental analysis of plant reference materials by mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Factory laboratory. Material diagnostics*. 2019. Vol. 85 (6). P. 11–24.
22. Sudyko A.F. Determination of uranium, thorium, scandium and some rare earth elements in twenty-four reference materials by instrumental neutron activation method // *Radioactivity and radioactive elements in the human environment*. Proceedings of the V International Conference September 13–16, 2016. P. 620–624.
23. Sychev V.G. *Autoclave sample preparation is an important stage in modern methods of elemental analysis*. M.: VNIIA, 2006. 24 p.
24. Smirnova E.V., Zarubina O.V. Determination of macro- and microelements in biological reference materials of plant and animal origin by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Standard samples*. 2014. Vol. 3. P. 45–57.

Сведения об авторах:

Зарубина Ольга Васильевна – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геохимии изотопов Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (Иркутск, Россия). E-mail: zarub@igc.irk.ru

Романова Александра Сергеевна – ведущий инженер лаборатории геохимии изотопов Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (Иркутск, Россия). E-mail: sashar@igc.irk.ru

Доржиева Анна Михайловна – младший научный сотрудник лаборатории геохимии изотопов Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (Иркутск, Россия). E-mail: mahlyanova.anna@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Zarubina Olga V. – Candidate of Geological Mineralogical Sciences; Senior Researcher at the Isotope Geochemistry Laboratory; Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS (Irkutsk, Russia). E-mail: zarub@igc.irk.ru

Romanova Aleksandra S. – Leading Engineer of the Isotope Geochemistry Laboratory; Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS (Irkutsk, Russia). E-mail: sashar@igc.irk.ru

Dorzheeva Anna M. – Junior Researcher at the Isotope Geochemistry Laboratory; Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS (Irkutsk, Russia). E-mail: mahlyanova.anna@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 28.06.2023; принята к публикации 15.12.2023
The article was submitted 28.06.2023; accepted for publication 15.12.2023*

Научная статья

УДК 544.653.2:66.085.3:669.234

doi: 10.17223/24135542/32/2

Влияние ультрафиолетового облучения раствора на закономерности сопряженного процесса электровосстановления палладия и водорода

**Нина Александровна Колпакова¹,
Жамиля Корганбековна Фазлутдинова², Виктор Иванович Сачков³**

¹ *Томский политехнический университет, Томск, Россия, nak@tpu.ru*

² *Торайгыров университет, Павлодар, Казахстан, zhamilya_sabitova@mail.ru*

³ *Томский государственный университет, Томск, Россия, vicsachkov@gmail.com*

Аннотация. Методом инверсионной вольтамперометрии изучены закономерности процесса удаления водорода из наноразмерных осадков палладий–водород. Осадки палладий–водород были получены при электроосаждении палладия совместно с водородом из хлоридных растворов, облученных ультрафиолетом (УФ) длиной волны 253,7 нм. Показано, что при облучении фонового электролита УФ уменьшается количество как адсорбированного на осадках палладия водорода, так и абсорбированного палладием водорода. Высказано предположение, что облучение фонового раствора УФ в процессе электроконцентрирования палладия(II) приводит к процессу фотодесорбции водорода из осадков с палладием и смещает равновесие в сторону образования молекулярного водорода, участвующего в процессе химического восстановления ионов палладия(II). Проведена оценка лимитирующей стадии процесса электроокисления водорода из твердого раствора палладий–водород с использованием уравнения Ерофеева. Показано, что этот процесс лимитируется диффузией водорода из палладия. Оценка кинетики удаления водорода за счет облучения раствора УФ как с поверхности наноразмерных осадков палладия, так из твердого раствора палладий–водород проведена с использованием уравнения Тюринга. Определено, что скорость выхода абсорбированного водорода из наноструктурированных осадков с палладием больше, чем скорость выхода абсорбированного на палладию водорода.

Ключевые слова: электроокисление, электрогенерируемый водород, осадок палладий–водород, инверсионная вольтамперометрия, ультрафиолетовое облучение

Благодарности: Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 10.3031.2017/4.6, и при поддержке гранта Программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета. Авторы выражают благодарность А.Я. Пшеничкину, а также коллективу Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете за предоставление научного оборудования и поддержку.

Для цитирования: Колпакова Н.А., Фазлутдинова Ж.К., Сачков В.И. Влияние ультрафиолетового облучения раствора на закономерности сопряженного процесса

электровосстановления палладия и водорода // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 23–37. doi: 10.17223/24135542/32/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/32/2

Influence of ultraviolet irradiation of a solution on the patterns of the coupled process of electroreduction of palladium and hydrogen

Nina A. Kolpakova¹, Zhamilya K. Fazludinova², Victor I. Sachkov³

¹ Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, nak@tpu.ru

² Toraigyrov University, Pavlodar, Kazakhstan, zhamilya_sabitova@mail.ru

³ Tomsk State University, Tomsk, Russia, vicsachkov@gmail.com

Abstract. Using stripping voltammetry, the regularities of the process of hydrogen removal from nanosized palladium-hydrogen deposits were studied. Palladium-hydrogen deposits were obtained by electrodeposition of palladium together with hydrogen from chloride solutions irradiated with ultraviolet (UV) wavelength 253.7 nm. It has been shown that when the background electrolyte is irradiated with UV, the amount of both hydrogen adsorbed on palladium deposits and hydrogen absorbed by palladium decreases. It has been suggested that irradiation of a background solution with UV during the electroconcentration of palladium(II) leads to the process of photodesorption of hydrogen from deposits with palladium and shifts the equilibrium towards the formation of molecular hydrogen involved in the process of chemical reduction of palladium(II) ions. The limiting stage of the process of electrooxidation of hydrogen from a palladium-hydrogen solid solution was assessed using the Erofeev equation. It is shown that this process is limited by the diffusion of hydrogen from palladium. An assessment of the kinetics of hydrogen removal due to UV irradiation of a solution both from the surface of nanosized palladium deposits and from a palladium-hydrogen solid solution was carried out using the Tyurin equation. It has been shown that the rate of release of absorbed hydrogen from nanostructured deposits with palladium is greater than the rate of release of hydrogen adsorbed on palladium.

Keywords: electrooxidation, electrically generated hydrogen, palladium-hydrogen precipitate, stripping voltammetry, ultraviolet irradiation

Acknowledgments: The results were obtained within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project No. 10.3031.2017/4.6. The work was also supported by a grant from the Tomsk Polytechnic University Competitiveness Enhancement Program. The authors express their gratitude to A.Ya. Pshenichkin, as well as the team of the Innovation and Technology Center of the Siberian Institute of Physics and Technology at Tomsk State University for providing scientific equipment and support.

For citation: Kolpakova, N.A., Fazludinova, Z.K., Sachkov, V.I. Influence of ultraviolet irradiation of a solution on the patterns of the coupled process of electroreduction of palladium and hydrogen. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 32, 23–37. doi: 10.17223/24135542/32/2

Введение

Палладий относится к металлам, способным обратимо как абсорбировать, так и адсорбировать значительное количество атомарного водорода. По этой причине система Pd–H является очень удобной и традиционно используемой модельной системой для исследования процессов электрохимического гидрирования металлов. Подробная информация о структурных и термодинамических свойствах этой системы, а также о транспорте водорода в осадках с палладием доступна в [1–4].

Исследование системы палладий–водород электрохимическими методами представляет особый интерес, поскольку ее поведение определяется не только свойствами адсорбированного атомарного водорода, но и свойствами атомарного водорода, растворенного в палладии [5–15]. Для исследования системы палладий–водород А.Н. Фрумкин и Н.А. Аладжалова [11] применили метод кривых заряжения. Ими показано, что количество водорода, растворенного в β -фазе системы палладий–водород, при $p = 1$ атм значительно превышает количество адсорбированного водорода. В работе [16] показано, что адсорбированный палладием водород мешает метрологически достоверному определению палладия методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Устранить мешающее влияние водорода можно путем облучения фонового раствора УФ в процессе электроконцентрирования осадка. В литературе достаточно хорошо описано поведение системы палладий–водород при воздействии на нее низкоэнергетического гамма-излучения [17, 18]. Данных о влиянии облучения УФ на кинетику и механизм сопряженных процессов палладий–водород в опубликованных работах нет.

Цель данной работы – изучить закономерности совместного электровосстановления ионов палладия(II) и ионов водорода(I), электроокисления осадков палладий–водород и рассмотреть влияние процесса облучения раствора УФ на кинетику и механизм сопряженных процессов электровосстановления палладия с водородом.

Экспериментальная часть

В работе использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «ТомьАналит», г. Томск, Россия) с трехэлектродной ячейкой. Рабочим служил графитовый электрод (ГЭ), импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления; в качестве вспомогательных и электродов сравнения использовались насыщенные Ag/AgCl-электроды, заполненные 1М раствором KCl. Деаэрирование растворов не осуществлялось. Перемешивание растворов происходило при электролизе с помощью анализатора и осуществлялось автоматически с помощью вибрации рабочего электрода на протяжении всего эксперимента. Ультрафиолетовое облучение растворов проводили с использованием дуговой лампы низкого давления. Колба лампы сделана из увиолевого стекла, пропускающего длину волны 253,7 нм.

Основные растворы, используемые для оценки содержания палладия в пробе, готовили в 3М HCl путем разбавления из государственных стандартных образцов (г. Красноярск, Россия). Модельные смеси, содержащие различные количества PdCl_4^{2-} , готовили методом последовательных разбавлений 1М HCl в день проведения анализа. Концентрация ионов Pd(II) составляла от 0,4 до 2,1 мг/л.

Электронакопление осадка палладия проводили на поверхность графитового электрода при потенциале $-0,8$ В в течение 60/120 с из растворов 1М HCl + 1М KCl, 1М HCl, содержащих ионы палладия(II). Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала ($v = 10$ мВ/с, 60 мВ/с) в диапазоне от $-0,4$ до $+0,8$ В.

Результаты и обсуждение

На сегодняшний день известны десятки электролитов для осаждения палладия. Электроконцентрирование палладия на поверхность углеродсодержащих электродов обычно проводят из кислых растворов, содержащих комплексные ионы PdCl_4^{2-} , при разных потенциалах: от $+0,2$ В до -1 В [19]. Широкий интервал потенциалов, в котором возможно осаждение металлического палладия, можно условно разделить на три области:

1) осаждение в области высоких перенапряжений ($-1 \dots -0,6$ В) приводит к формированию на поверхности ГЭ β -фазы гидрида палладия, содержание водорода в которой $C_{\text{H}}:C_{\text{Pd}} > 0,57$;

2) осаждение в области средних перенапряжений приводит к образованию α -фазы гидрида палладия с концентрацией насыщения $C_{\text{H}}:C_{\text{Pd}} = 0,03$;

3) в области низких перенапряжений ($0,1 \dots 0,2$ В) образуется практически «гладкий» палладий без примеси водорода.

Нами изучался процесс электроконцентрирования осадков палладий-водород в области высоких перенапряжений ($-1 \dots -0,6$ В). При электроосаждении палладия в области отрицательных потенциалов ($-1 \dots -0,6$ В) образуется палладий с наиболее дефектной структурой. Такой палладий имеет аномально высокую сорбционную емкость водорода уже при комнатной температуре. Образующийся при электролизе водород может не только сорбироваться на дефектах палладия, но и растворяться в нем, образуя с палладием твердые растворы [20].

На рис. 1 приведены вольтамперные кривые электроокисления осадка палладий-водород, осажденного из раствора 1М KCl + 1М HCl при потенциале электролиза $-0,8$ В. Видно, что в области потенциалов от $-0,1$ до $0,2$ В происходит электроокисление молекулярного водорода, адсорбированного на осадках палладия; в области потенциалов от $0,3$ до $0,5$ В происходит электроокисление водорода, адсорбированного палладием и электроокисление палладия [21]. При увеличении содержания палладия в электролитическом осадке происходит увеличение как тока анодного пика электроокисления водорода, адсорбированного на палладии (диапазон потенциалов от $-0,1$ до

до +0,2 В), так и тока анодного пика электроокисления водорода, адсорбированного палладием (диапазон потенциалов от 0,2 до 0,6 В).

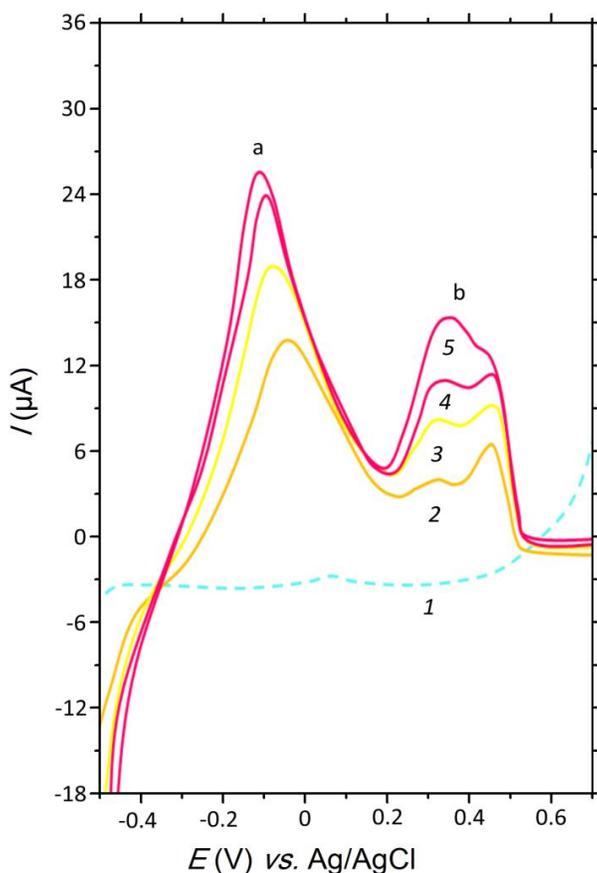


Рис. 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадков палладий–водород с поверхности углеродсодержащего электрода: *a* – пики электроокисления водорода, адсорбированного палладием; *b* – пики электроокисления водорода, адсорбированного палладием и пики электроокисления палладия. Фон 1М НСl + 1М КСl; $E_s = -0,8$ В, $t_s = 120$ с, $\nu = 0,06$ В/с; $c_{Pd(II)}$, мг/л: 1 – фон, 2 – 0,4, 3 – 0,6, 4 – 0,8, 5 – 1

На рис. 2 приведены вольтамперные кривые электроокисления осадка палладия и водорода, осажденных на поверхность графитового электрода из раствора 1М НСl + 1М КСl без облучения раствора УФ (кривая 2) и при облучении раствора УФ (кривая 1) в течение всего времени электроосаждения осадка.

При облучении раствора ультрафиолетом пик электроокисления водорода, адсорбированного палладием, резко уменьшается (см. рис. 2, кривая 3). Пик адсорбированного палладием водорода уменьшается, о чем свидетельствует уменьшение площади под пиком при потенциале от 0,2 до 0,6 В.

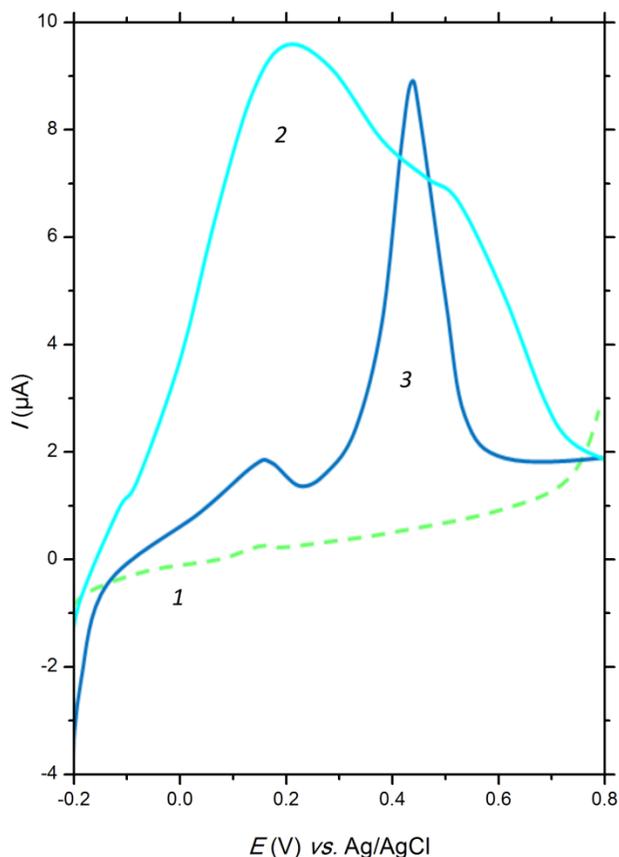


Рис. 2. Анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка палладия и водорода, осажденных из раствора 1М HCl + 1М KCl, без облучения раствора УФ (2) и при облучении раствора УФ (3) в течение $t_3 = 60$ с; 1 – чистый фон. Условия опыта: $E_s = -0,8$ В, $t_3 = 60$ с, $\nu = 0,01$ В/с; $c_{Pd(II)} = 2,1$ мг/л

В работе [22] рассмотрена кинетическая схема сопряженных электродных процессов совместного электровосстановления палладия и водорода:



Атомарный водород, образующийся на первой лимитирующей стадии электродного процесса (1), может частично удалиться с поверхности палладия за счет реакции электрохимической десорбции по механизму Гейровского (2) или по механизму рекомбинации (3; механизм Фрумкина–Тафеля). Этот водород может сорбироваться на дефектных структурах осадка палладия. При совместном восстановлении ионов палладия(II) и ионов водорода(I)

возможна также абсорбция водорода палладием с образованием твердого раствора палладий–водород по реакции (4).

Электроосаждение осадка палладия проводилось нами в области перенапряжений ($-0,6 \dots -1$ В). Это приводит к формированию на поверхности ГЭ как адсорбированного на палладию водорода (реакция (3)), так и β -фазы гидрида палладия (реакция (3)).

В ряде работ показано, что облучение системы металл–водород волнами различной длины приводит к стимулированию процессов ускоренной диффузии водорода из металла [23, 24]. То есть облучение раствора УФ не только сдвигает равновесие между двумя фазами на поверхности твердой частицы или в ее объеме, но и меняет установившееся до облучения распределение частиц между различными формами адсорбции.

Из литературных данных известно, что при облучении твердых веществ УФ возможна фотоэмиссия электронов из осадка палладия, т.е. переход электронов через межфазную границу при поглощении палладием квантов света с последующей сольватацией электронов и образованием гидратированного электрона [25]. Гидратированный электрон может вступать в реакцию с молекулами воды:



Этот процесс приводит к появлению на границе электрод–раствор атомарного водорода, который обладает большой восстановительной способностью. Атомарный водород может участвовать в химическом восстановлении ионов палладия(II), так как реакция (5) протекает в двойном слое. На этот факт указывает график зависимости тока электроокисления палладия от потенциала электроконцентрирования (рис. 3).

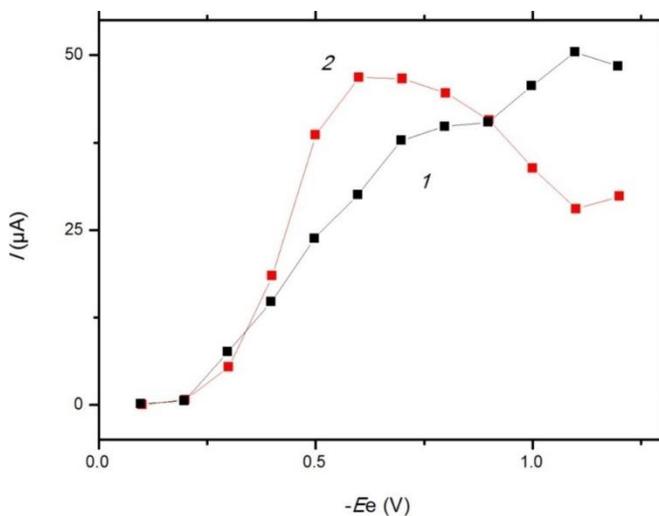


Рис. 3. Зависимость тока электроокисления палладия от потенциала электролиза без облучения раствора УФ (1) и при облучении раствора УФ (2). Фон 1М КСl + 1М НСl; $t_s = 60$ с; $c_{\text{Pd(II)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ мг/л

На рис. 3 (кривая 1) приведена зависимость тока электроокисления палладия от потенциала электролиза, если раствор не облучать УФ. Видно, что эта зависимость имеет два участка предельного тока: $-0,9 \dots -0,7$ В и $-1,2 \dots -1,1$ В.

На первом предельном участке кривой, при потенциалах $-0,9 \dots -0,7$ В, (см. рис. 3, кривая 1) протекает процесс электровосстановления палладия. На втором участке предельного тока ($-1,2 \dots -1,1$ В) протекает сопряженный процесс электровосстановления палладия и водорода с образованием твердого раствора переменного состава:



На рис. 3 (кривая 2) приведена зависимость тока электроокисления палладия от потенциала электролиза, если электрод вместе с раствором облучается УФ. Видно, что предельный ток на вольтамперной кривой достигается при меньших потенциалах поляризации электрода. Это может быть вызвано тем, что под действием УФ-облучения электрода возможна фотоэмиссия электронов из осадка палладия, т.е. переход электронов через межфазную границу при поглощении палладием квантов света с последующей сольватацией электронов и образованием гидратированного электрона [25]. Гидратированный электрон может вступать в реакцию с молекулами воды, что приводит к появлению на границе электрод–раствор атомарного водорода, который обладает большой восстановительной способностью. За счет восстановления хлоридных комплексов палладия атомарным водородом, возникшим за счет облучения УФ, ток электровосстановления палладия увеличивается при меньшем перенапряжении электрода практически так же, как если бы при этих потенциалах протекала реакция (6).

В работе [26] методом молекулярной динамики было установлено, что механизм диффузии водорода в монокристаллическом палладии состоит в последовательности переходов атома водорода по октаэдрическим и тетраэдрическим пустотам. Несмотря на то, что водород в металлах вызывает значительные деформации, даже при больших концентрациях тип кристаллической решетки часто остается прежним. Благодаря этому водородные воздействия на металл во многих случаях могут быть сравнительно «мягкими». Кроме того, после такого воздействия можно эвакуировать водород из металла без изменения его свойств. Эта особенность взаимодействия водорода с металлами хорошо описана в работе [27].

Согласно авторам работы [28], процесс электроокисления водорода, абсорбированного палладием, представляет собой твердофазную электрохимическую реакцию. Оценка обратимости твердофазной электрохимической реакции электроокисления абсорбированного водорода из палладия оценивалась нами в рамках модели Авраами [29, 30]. Согласно теории Авраами степень адсорбции водорода палладием может быть описана уравнением

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (7)$$

где α – степень адсорбции водорода палладием. Значение параметра n зависит от формы кристаллизующихся осадков, кинетики электродного процесса

и ряда других факторов. Если процесс электроокисления водорода из палладия лимитируется диффузией, то $n < 1$; если процесс лимитируется кинетикой электродного процесса, то $n > 1$. Степень абсорбции водорода палладием оценивалась нами из кулонометрических измерений как отношение площади под анодным пиком окисления водорода из твердого раствора палладия к суммарной площади окисления всего осадка абсорбированного водорода и палладия. Количество водорода, адсорбированного палладием за различное время электронакопления осадка палладий-водород, оценивалось по разнице площадей под пиками электроокисления палладия с водородом без облучения раствора УФ и при облучении УФ, когда на вольтамперной кривой наблюдается только пик электроокисления палладия без водорода. Для оценки лимитирующей стадии процесса был построен график в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] = f(\ln t_e)$, где α – доля количества электричества, пошедшая на электроокисление водорода, абсорбированного палладием (q), по сравнению с общим количеством электричества (Q), пошедшим на электроокисление осадка палладий-водород (см. рис. 1, 2). По результатам эксперимента построена зависимость, изображенная на рис. 4. Так как тангенс угла наклона прямой меньше единицы ($\text{tg}\alpha = -0,39$), то процесс электроокисления водорода, абсорбированного палладием, лимитируется диффузией водорода из палладия. Это не противоречит литературным данным [29–31].

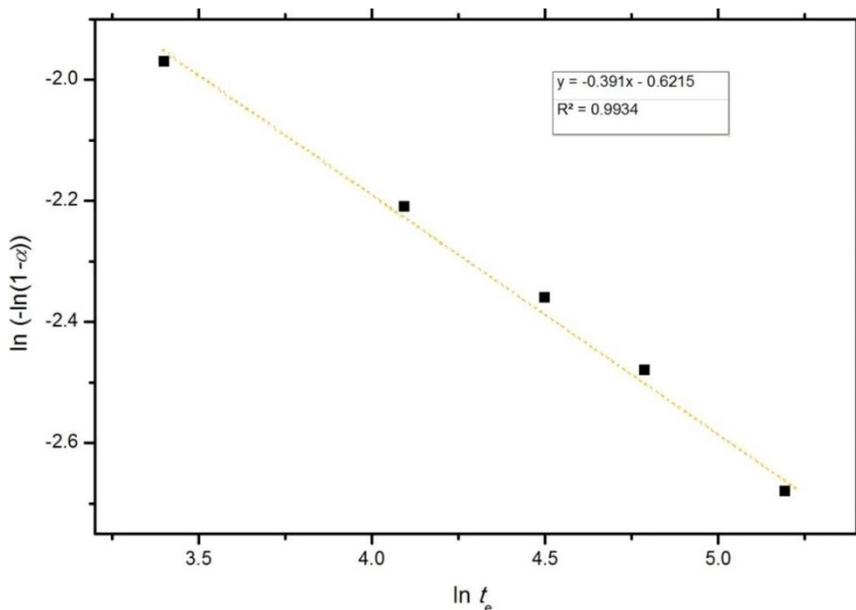


Рис. 4. Определение лимитирующей стадии процесса электроокисления водорода из палладия с поверхности графитового электрода

Изучен процесс электровосстановления ионов палладия(II) и ионов водорода(I) в зависимости от времени облучения раствора УФ в процессе

электроконцентрирования элементов на поверхность ГЭ. На рис. 5 и 6 приведены зависимости количества электричества, пошедшего на электроокисление водорода, адсорбированного на осадках палладия и абсорбированного палладием. Количество водорода, поглощенного палладием, находили как разницу площадей под пиком электроокисления осадка палладий–водород и пиком электроокисления палладия, полученным из раствора, облученного УФ.

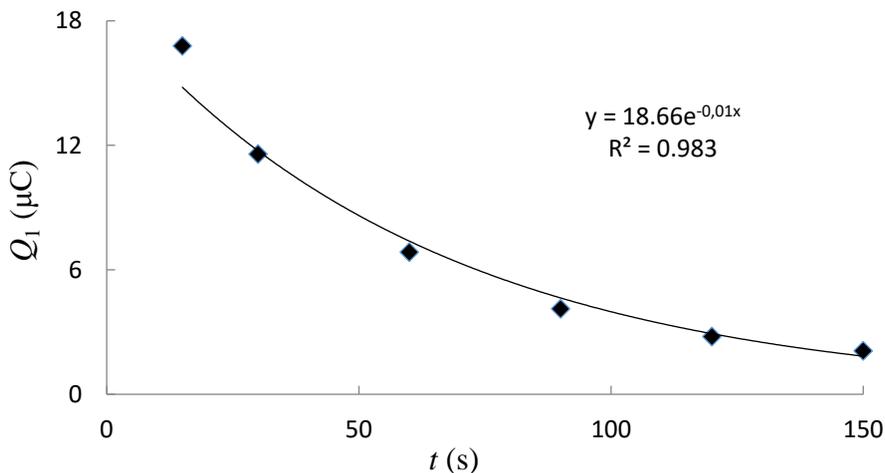


Рис. 5. Зависимость площади под пиком электроокисления адсорбированного на палладии водорода от времени облучения раствора УФ. Условия эксперимента: фон 1М НСl; $E_s = -0,8$ В, $v = 0,06$ В/с; $c_{Pd(II)} = 2,0$ мг/л

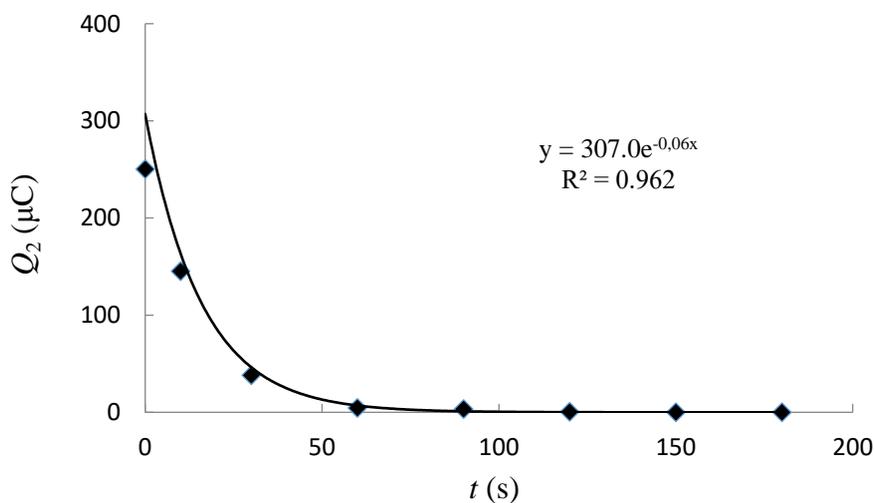


Рис. 6. Зависимость площади под пиком электроокисления абсорбированного палладием водорода от времени облучения раствора УФ. Условия эксперимента: фон 1М НСl; $E_c = -0,8$ В, $v = 0,06$ В/с; $c_{Pd(II)} = 2,0$ мг/л

Как видно из приведенных данных, кинетика удаления как адсорбированного на осадке палладия водорода, так и абсорбированного палладием водорода может быть описана экспоненциальной зависимостью. Кинетические зависимости выхода водорода на поверхность палладия из его объема позволяют найти поток десорбирующихся молекул водорода под действием облучения. В работе [32] предложена феноменологическая модель выхода атомарного водорода из металла при облучении. Согласно этой теории выход абсорбированных Н-атомов из объема осадка палладия с водородом как функция времени облучения (t) может быть описан уравнением

$$n_{\text{H}}(t) = n_0 \exp\left(-\frac{Sv_0}{V}t\right), \quad (8)$$

Где $n_{\text{H}}(t)$, n_0 – концентрации возбужденных и невозбужденных связей водорода с палладием; S – поверхность осадка палладия; v_0 – скорость миграции атомов водорода из палладия; V – объем осадка PdH_x на поверхности ГЭ.

Работа [33] содержит снимки с поверхности графитового электрода, полученные методом растровой микроскопии. Осадки, получаемые при электроосаждении металла на поверхность ГЭ из очень разбавленных растворов электролитов ($c_{\text{Pd(II)}} = 10^{-5}$ г/л), представляют отдельные кластеры размером 5–10 нм, не образующие сплошную пленку.

В случае действия облучения на тонкий образец, где возбуждение происходит по всей глубине образца, для концентраций возбужденных Н-связей справедливо уравнение [32]

$$n_{\text{H}}(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (9)$$

где $1/\tau$ – скорость ухода Н-атомов из возбужденной области. Учитывая пропорциональность концентрации возбужденных Н-связей количеству электричества, затраченного на электроокисление абсорбированного палладием водорода, это уравнение можно записать как

$$Q_{\text{H}}(t) = Q_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (10)$$

где $Q_{\text{H}}(t)$ – количество электричества, пошедшее на ионизацию водорода, оставшегося в палладии после облучения УФ осадка палладий–водород; Q_0 – количество электричества, пошедшее на ионизацию водорода, абсорбированного палладием до облучения УФ осадка палладий–водород; t – время облучения раствора УФ.

Из экспоненциальных зависимостей (см. рис. 5, 6) можно оценить время ухода как водорода с поверхности электролитических осадков палладия ($1/\tau_1 = 0,02 \text{ c}^{-1}$), так и водорода, поглощенного палладием ($1/\tau_1 = 0,06 \text{ c}^{-1}$). Полученные нами данные согласуются с литературными [32], но для другого режима облучения.

Сравнивая скорости удаления водорода с поверхности электролитических осадков и из объема палладия при облучении раствора УФ, следует отметить очень большую скорость удаления атомов водорода из нанострукту-

рированного осадка палладия по сравнению с адсорбированными атомами водорода.

Так как скорость диффузии водорода из палладия имеет постоянную величину, то чем больше водорода растворено в палладии, тем процесс его выхода будет более длителен, тем больше потенциал анодного пика будет смещен в анодную область потенциалов. Вследствие этого ток электроокисления водорода может перекрывать анодный пик палладия (см. рис. 2), что мешает определению палладия методом инверсионной вольтамперометрии. Электроконцентрирование осадков палладия из растворов, облученных УФ, устраняет этот недостаток метода ИВ для определения палладия [16].

Выводы

1. Изучены процессы удаления водорода из наноразмерных электролитических осадков палладий–водород методом инверсионной вольтамперометрии.

2. С использованием уравнения Ерофеева показано, что процесс экстракции водорода из осадка палладий–водород лимитируется диффузией водорода из палладия.

3. Анализ зависимостей Q_1 (адсорбированный водород) и Q_2 (абсорбированный водород) от времени облучения электролитических осадков УФ позволил оценить скорость удаления водорода как с поверхности электролитического осадка палладия, так и из его объема.

Список источников

1. Lewis F.A. The Palladium Hydrogen System, London ; New York : Academic Press, 1967.
2. Фелькль И., Алефельд Г. Диффузия водорода в металлах // Водород в металлах / под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М. : Мир, 1981. Т. 1. С. 379–405.
3. Вике Э., Бродовский Х. Водород в палладии и сплавах палладия // Водород в металлах / под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М. : Мир, 1981. Т. 2. С. 91–185.
4. Bucur R.V. Effect of trapping on the solubility and diffusivity of hydrogen in palladium (α -phase) // J. Mater. Sci. 1987. Vol. 22. Art. 3402.
5. Fukai Y. The Metal–Hydrogen System. 2nd ed. New York : Springer, 2005.
6. Lacher J.R. A Theoretical Formula for the Solubility of Hydrogen in Palladium // Proc. Roy. Soc A. 1937. Vol. 161. P. 525–545.
7. Burch R., Lewis F.A. The Form of the Interaction between Palladium and Hydrogen // Platinum Metals Rev. 1971. № 15. P. 21–25.
8. Salomons E. On the lattice gas description of hydrogen in palladium: a molecular dynamics study // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. № 2. P. 845.
9. Basile A., Gallucci F., Tosti S. Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes // Membrane Science and Technology. 2008. Vol. 13. P. 255–323.
10. Orondo P., Hagestein P. Basic Physics Model for Pd-H Thermodynamics // J. Condensed Matter Nucl. Sci. 2014. № 13. P. 149–164.
11. Фрумкин А.Н., Аладжалова Н.А. К теории водородного перенапряжения на палладии // Журнал физической химии. 1944. Т. 18, № 11/12. С. 493–517.
12. Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах // Успехи физических наук. 2003. Т. 173, № 10. С. 1107–1129. doi: 10.3367/UFNr.0173.200310c.1107

13. Андриевский Р.А. Водород в наноструктурах // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, № 7. С. 721–735. doi: 10.3367/UFNr.0177.200707b.0721
14. Kashlev Yu.A. Three Regimes of Diffusion Migration of Hydrogen Atoms in Metals // Theoretical and Mathematical Physics. 2005. Vol. 145. P. 256–271. doi: 10.4213/tmf1900
15. Christensen O.B., Ditlevsen P.D., Jacobsen K.W., Stoltze P., Nielsen O.H., Norskov J.K. H–H interactions in Pd // Physical Review B. 1989. Vol. 40, № 3. P. 1993–1996. doi: 10.1103/physrevb.40.1993
16. Kolpakova N.A., Panova S.M., Oskina Y.A., Sabitova Z.K. Elimination of the Interfering Effect of Hydrogen on the Determination of Palladium by Stripping Voltammetry // J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72, № 10. P. 1251–1254.
17. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл–водород. М. : Энергоатомиздат, 2004. 270 с.
18. Тажибаева И.Л., Бекман И.Н., Шестаков В.П., Руденко Н.В. Особенности воздействия низкоэнергетического гамма-излучения на водородопроницаемость некоторых материалов // Физико-химическая механика материалов. 1985. № 1. С. 18–23.
19. Хотянович С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы. Вильнюс : Мокслас, 1976.
20. Will E.L., Knorr C.A. Электрохимическое окисление H₂ на частично погруженных платиновых электродах // Electrochem. 1964. Vol 8, № 6. P. 449.
21. Мансуров Г.Н., Петрий О.А. Электрохимия тонких металлических пленок // Вестник Московского университета. 2011. № 4. С. 131–137.
22. Собкевич В.А., Антонов С.П., Степаненко В.Г. Электродные процессы при электроосаждении и растворении металлов. Киев : Наукова думка, 1978. 588 с.
23. Prognimak A.M. Mass-spectrometry investigation on the effect of metal-hydride activation of molecular hydrogen // J. Hydrog. Energy. 1995. Vol. 20. P. 449–453.
24. Elias R.J., Corso H.L., Gervasoni J.L. Fundamental aspects of the Ti–H system: Theoretical and experimental behavior // J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27, № 6. P. 91–97.
25. Плесков Ю.В., Ротенберг З.А. Фотоэмиссия электронов из металлов в растворы электролитов // Успехи химии. 1972. Т. 41, № 1. С. 40–63.
26. Evteev A.V., Ievlev V.M., Kosilov A.T., Prizhimov A.S. Molecular-Dynamics Simulation of Hydrogen Diffusion in Pd // The Physics of Metals and Metallography. 2005. Vol. 100, № 2. P. 179–181.
27. Гольцов В.А., Латышев В.В., Смирнов Л.И. Диффузия и растворимость водорода в металлах и упорядочивающихся сплавах // Взаимодействие водорода с металлами / под ред. А.П. Захарова. М. : Наука, 1987. С. 105–143.
28. Городынский А.В., Иванова Н.Д., Иванов С.А. Моделирование процессов восстановления в катодной пленке // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 9. С. 1155–1159.
29. Закарина Н.А., Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф. Адсорбция и растворение водорода монодисперсными палладиевыми катализаторами // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 7. С. 938–940.
30. Коротеев Ю.М., Гимранова О.В., Чернов И.П. Миграция водорода в палладию: расчеты из первых принципов // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, № 5. С. 842–846.
31. Фистуль В.И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. М. : Металлургия, 1977. 240 с.
32. Тюрин Ю.И., Ларионов В.В., Чернов И.П., Скларова Е.А. Особенности возбуждения системы водород (дейтерий)–металл электронным пучком // Журнал технической физики. 2011. Т. 81, № 1. С. 35–41.

33. Kolpakova N.A., Oskina Y.A., Sabitova J.K. Determination of Rh(III) by stripping voltammetry on a graphite electrode modified with lead // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018. Vol. 22, № 6. P. 1933–1939.

References

1. Lewis, F.A., *The Palladium Hydrogen System*, London, New York, Academic Press, 1967.
2. Felkl, I.; Alefeld, G. Diffusion of hydrogen in metals, in the book "*Hydrogen in metals*" ed. Alefeld G.; Felklya I., Moscow: Mir, 1981, Vol. 1, p. 379-405.
3. Vike, E.; Brodovsky, H. Hydrogen in palladium and palladium alloys, in the book "*Hydrogen in Metals*", ed. Alefeld G., Felklya I., Moscow: Mir, 1981, Vol. 2, p. 91-185.
4. Bucur, R.V. Effect of trapping on the solubility and diffusivity of hydrogen in palladium (α – phase), *J. Mater. Sci.*, 1987, vol. 22, p. 3402.
5. Fukai, Y. *The Metal-Hydrogen System*, New York, Springer, second edition 2005.
6. Lacher, J.R. A Theoretical Formula for the Solubility of Hydrogen in Palladium, *Proc. Roy. Soc A.*, 1937, vol. 161, p. 525.
7. Burch, R.; Lewis, F.A. The Form of the Interaction between Palladium and Hydrogen, *Platinum Metals Rev.*, 1971, no. 15, p. 21.
8. Salomons, E. On the lattice gas description of hydrogen in palladium: a molecular dynamics study, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1990, no. 2, p. 845.
9. Basile, A.; Gallucci, F.; Tosti, S. Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes, *Membrane Science and Technology*, 2008, vol. 13, p. 255.
10. Orondo, P.; Hagelstein, P. Basic Physics Model for Pd-H Thermodynamics, *J. Condensed Matter Nucl. Sci.*, 2014, no. 13, p. 149.
11. Frumkin, A.N.; Alajalova, N.A. On the Theory of hydrogen overvoltage on palladium, *Journal of Physics. Chemistry*, 1944. Vol.18, No. 11/12. pp. 493-517.
12. Gapontsev, A.V.; Kondratiev, V.V. Hydrogen diffusion in disordered metals and alloys, *Advances in Physical Sciences*, 2003, vol. 173, no. 10. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0173.200310c.1107>.
13. Andrievsky, R.A. Hydrogen in nanostructures, *Advances in Physical Sciences*, 2007, vol. 177, No. 7, pp. 721-735. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0177.200707b.0721>.
14. Kashlev, Yu.A. Three Regimes of Diffusion Migration of Hydrogen Atoms in Metals, *Theoretical and Mathematical Physics*, 2005, vol. 145, p. 1590. DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf1900>.
15. Christensen, O.B.; Ditlevsen, P.D.; Jacobsen, K.W.; Stoltze, P.; Nielsen, O.H.; Norskov, J.K. H-H interactions in Pd, *Physical Review B*, 1989, vol. 40, no. 3, p. 1993-1996. DOI: [10.1103/physrevb.40.1993](https://doi.org/10.1103/physrevb.40.1993).
16. Kolpakova, N.A.; Panova, S.M.; Oskina, Y.A.; Sabitova, Z.K. Elimination of the Interfering Effect of Hydrogen on the Determination of Palladium by Stripping Voltammetry, *J. Anal. Chem.*, 2017, vol. 72, no. 10, p. 1251.
17. Chernov, I.P., Cherdantsev, Yu.P., Tyurin, Yu.I. *Methods of investigation of metal-hydrogen systems*, M.: Energoatomizdat, 2004. p. 270
18. Tazhibayeva, I.L.; Beckman, I.N.; Shestakov, V.P.; Rudenko, N.V. Features of the effect of low-energy gamma radiation on the hydrogen permeability of some materials. *Physico-chemical mechanics of materials*, 1985. p. 18-23.
19. Khotyanovich, S.I. *Electrodeposition of platinum group metals*, Vilnius, Mokslas, 1976.
20. Will, E.L.; Knorr, C.A. *Electrochem.*, 1964, vol.8, no. 6, p.449.
21. Mansurov, G.N.; Petri, O.A. Electrochemistry of thin metal films, *Bulletin of Moscow State University*, 2011, No. 4, p. 131-137.
22. Sobkevich, V.A.; Antonov, S.P.; Stepanenko, V.G. *Electrode processes during electrodeposition and dissolution of metals*. Kiev: Naukova dumka, 1978. p. 588.
23. Prognimak, A.M. Mass-spectrometry investigation on the effect of metal-hydride activation of molecular hydrogen, *J. Hydrog. Energy*, 1995, vol. 20, p. 449.

24. Elias, R.J.; Corso, H.L.; Gervasoni, J.L. Fundamental aspects of the Ti–H system: Theoretical and experimental behavior, *J. Hydrogen Energy*, 2002, vol.27, no. 6, p. 91-97.
25. Pleskov, Yu.V.; Rotenberg, Z.A. Photoemission of electrons from metals into electrolyte solutions, *Uspekhi. Chemistry*, 1972, vol. 41, No. 1, p. 40-63.
26. Evteev, A.V.; Ievlev, V.M.; Kosilov, A.T.; Prizhimov, A.S. The Physics of Metals and *Metallography*, 2005, vol. 100, no. 2, p. 179.
27. Goltsov, V.A.; Latyshev, V.V.; Smirnov, L.I. Diffusion and solubility of hydrogen in metals and ordered alloys // *Interaction of hydrogen with metals* / Ed. Zakharova A.P. M.: Nauka, 1987, ch. 4, p. 105-143.
28. Gorodyskiy, A.V.; Ivanova, N.D.; Ivanov, S.A. Modeling of reduction processes in a cathode film. *Electrochemistry*. 1983.Т. 19. No.9. p. 1155.
29. Zakumbaeva, G.D.; Toktabaeva, N.F. Adsorption and dissolution of hydrogen by monodisperse palladium catalysts. *Electrochemistry*. 1983. Vol. 19. No. 7, p. 938.
30. Koroteev, Yu.M.; Gimranova, O.V.; Chernov, I.P. Migration of hydrogen in palladium: calculations from the first principles. *Solid State Physics*, 2011, Т 53, No. 5, p. 842.
31. Fistul, V.I. Decomposition of supersaturated semiconductor solid solutions, M.: *Metalurgy*, 1977. p. 240.
32. Tyurin, Yu.I.; Larionov, V.V.; Chernov, I.P.; Sklyarova, E.A. Features of the excitation of the hydrogen (deuterium) system-metal by electron beam, *Journal of Technical Physics*, 2011, vol.81, No. 1, p. 35
33. Kolpakova, N.A.; Oskina, Y.A.; Sabitova, J.K. Determination of Rh(III) by stripping voltammetry on a graphite electrode modified with lead, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, vol. 22, no. 6, p. 1933.

Сведения об авторах:

Колпакова Нина Александровна – доктор химических наук, профессор Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: nak@tpu.ru

Фазлутдинова Жамиля Корганбековна – кандидат химических наук, преподаватель Торайгырова университета (Павлодар, Казахстан). E-mail: zhamilya_sabitova@mail.ru

Сачков Виктор Иванович – доктор химических наук, заведующий лабораторией Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете (Томск, Россия). E-mail: vicsachkov@gmail.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Kolpakova Nina A. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: nak@tpu.ru

Fazludtinova Zhamilya K. – Candidate of Chemical Sciences, Teacher, Toraigrov University (Pavlodar, Kazakhstan). E-mail: zhamilya_sabitova@mail.ru

Sachkov Viktor I. – Doctor of Chemical Sciences, Head of Laboratory, Siberian Institute of Physics and Technology at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: vicsachkov@gmail.com

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 21.06.2023; принята к публикации 15.12.2023
The article was submitted 21.06.2023; accepted for publication 15.12.2023*

Научная статья

УДК 546.86/87

doi: 10.17223/24135542/32/3

Экстракция сурьмы(III) дигексилсульфоксидом из растворов соляной кислоты и отделение ее от висмута(III)

Насима Гимадисламовна Афзалетдинова¹,
Марина Максимовна Цыкалова², Юлия Юрьевна Гайнуллина³

¹ Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского
центра РАН, Уфа, Россия

^{2,3} Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

¹ hisam@anrb.ru

² zykalovala_marina@mail.ru

³ umashkova@mail.ru

Аннотация. Изучена экстракция сурьмы(III) из 2,0 моль/л раствора соляной кислоты дигексилсульфоксидом. Определены оптимальные условия извлечения: время контакта фаз, концентрация соляной кислоты. Предположено, что сурьма(III) при времени контакта фаз 30 мин извлекается по механизму внедрения с образованием экстрагируемого соединения состава $[SbCl_3(H_2O)_2 \cdot L]$. Сняты изотермы экстракции сурьмы(III) из 2,0 моль/л раствора соляной кислоты растворами ДГСО в толуоле. Методом сдвига равновесия из наклона прямой, построенной в координатах $lgD_{Sb(III)} - f(lgS_{св})$, определено количество молекул экстрагента, входящих в состав извлекаемого соединения. Сольватное число, определенное данным методом, оказалось равным единице, т.е. на одну молекулу $SbCl_3$ приходится одна молекула экстрагента. Среднее значение концентрационной константы экстракции сурьмы(III) равно $K_{ср} = 71,8 \pm 0,5$. Изотермы экстракции сурьмы, построенные в логарифмических координатах, подтверждают переход извлекаемой формы сурьмы(III) из водной фазы в органическую в виде моноядерного комплекса. Тангенс угла наклона прямой равен 1,0. Кондуктометрические измерения молярной электропроводности экстрактов сурьмы(III) с дигексилсульфоксидом ($C_{дгсо} = 0,1$ моль/л) в ацетоне, выделенных при экстракции из растворов, содержащих 2,0 моль/л HCl , в интервале температур 20–50°C показали, что они не являются электролитами. Реэкстракцию сурьмы(III) из органической фазы осуществляли 0,5 моль/л раствором аммиака. Экстрагируемый хлорокомплекс сурьмы(III) выделен и охарактеризован методом ИК-спектроскопии, а также элементным анализом. Изучены реэкстракция и концентрирование сурьмы(III) из раствора соляной кислоты. Показана возможность отделения сурьмы(III) от висмута(III). Коэффициент разделения равен $K_{разд} = D_{Sb} : D_{Bi} = 8,2$. То есть наиболее оптимальным условием для отделения сурьмы от висмута является соляная кислота с концентрацией 2,0 моль/л.

Ключевые слова: дигексилсульфоксид, сурьма(III), экстракция, разделение, висмут(III), концентрирование

Для цитирования: Афзалетдинова Н.Г., Цыкалова М.М., Гайнуллина Ю.Ю. Экстракция сурьмы(III) дигексилсульфоксидом из растворов соляной кислоты

Original article

doi: 10.17223/24135542/32/3

Extraction of antimony(III) with dihexylsulphoxide from solutions of hydrochloric acid and separation it from bismuth(III)

Nasima G. Afzaletdinova¹, Marina M. Tsykalova², Yulia Yu. Gainullina³

¹ Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

^{2, 3} Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

¹ hisam@anrb.ru

² zykhalova_marina@mail.ru

³ umashkova@mail.ru

Abstract. The extraction of antimony(III) from a 2 mol/l solution of hydrochloric acid with dihexylsulfoxide was studied. The optimal extraction conditions were determined: phase contact time, hydrochloric acid concentration. We assumed that antimony(III) is extracted by the introduction mechanism with the formation of an extractable compound $[SbCl_3(H_2O)_2 \cdot L]$ at a phase contact time of 30 min. Extraction isotherms of antimony(III) from a 2,0 mol/l solution of hydrochloric acid with solutions of DGSO in toluene were taken. Using the method of shifting the equilibrium from the slope of the straight line plotted in the coordinates $\lg D_{Sb(III)} - f(\lg S_{cv})$, the number of extractant molecules in the composition of the extracted compound was determined. The solvation number determined by this method turned out to be equal to one, that is, there is one molecule of the extractant per molecule of $SbCl_3(H_2O)$. The average value of the concentration constant of the extraction of antimony (III) is $K_{aver.} = 71,8 \pm 0,5$. Antimony extraction isotherms constructed in logarithmic coordinates confirm the transition of the extracted form of antimony(III) from the aqueous phase to the organic phase in the form of a mononuclear complex. The tangent of the slope of the straight line is 1,0. Conductometric measurements of the molar electrical conductivity of antimony(III) extracts with dihexylsulfoxide ($C_{dgs} = 0,1$ mol/l) in acetone isolated during extraction from solutions containing 2,0 mol/l HCl in the temperature range 20–50°C showed that they are not electrolytes. Reextraction of antimony (III) from the organic phase was carried out with a 0,5 mol/l ammonia solution. Reextraction was carried out completely within a minute. It was of interest to study the joint extraction of antimony(III) and bismuth(III) from hydrochloric acid solutions with a concentration of 1,0 to 3,0 mol/l. The maximum separation of antimony (III) from bismuth (III) is observed when metals are extracted from a solution with $C_{HCl} = 2,0$ mol/l. The separation factor is $K_{sep.} = D_{Sb}:D_{Bi} = 8,2$. That is, the most optimal condition for the separation of antimony from bismuth is hydrochloric acid with a concentration of 2,0 mol/l.

Keywords: dihexylsulfoxide, antimony(III), bismuth(III), extraction, re-extraction, separation, concentration

For citation: Afzaletdinova, N.G., Tsykalova, M.M., Gainullina, Yu.Yu. Extraction of antimony(III) with dihexylsulphoxide from solutions of hydrochloric acid and separation it from bismuth(III). *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 32, 38–51. doi: 10.17223/24135542/32/3

Актуальность

В последние годы количество сурьмы в окружающей среде увеличивается из-за чрезмерной добычи полезных ископаемых, сжигания ископаемого топлива и промышленного производства товаров, таких как текстиль, пластмассы, электроника, керамика, обесцвечиватели стекла, свинцовые аккумуляторы и антипирены [1, 2]. Сообщалось, что вторичные источники сурьмы (зола-унос, шлаки свинцовых заводов и отходы переработки), промышленные побочные продукты (отвальный материал, отходы добычи металлов) и другие виды деятельности (свалки или остатки от сжигания отходов) представляют все больший интерес для ее извлечения [3].

Авторы работ [4, 5] изучали отделение олова от таких металлов, как As, Sb, Bi, Cu, Zn и Pb, для получения металла высокой чистоты с применением в качестве экстрагента трибутилфосфата (ТБФ). В работе [6] изучена экстракция сурьмы(III) из 2,0 моль/л раствора HCl, содержащего 1,0 моль/л хлорида магния, 0,73 моль/л раствором ТБФ в толуоле. В своих исследованиях авторы [7, 8] применяли наряду с ТБФ и ТОФО (триоктилфосфиноксид).

Ассортимента применяемых в настоящее время экстрагентов недостаточно для обеспечения технологических процессов гидрометаллургии. В последнее время для экстракционного извлечения многих металлов используют сульфоксиды [9].

Ранее нами была изучена экстракция висмута(III) дигексилсульфоксидом из растворов соляной кислоты [10]. Однако в литературе отсутствуют данные по извлечению сурьмы(III) из солянокислых растворов дигексилсульфоксидом. Поэтому представляли интерес изучение экстракции этого металла из солянокислых растворов и рассмотрение возможности отделения сурьмы(III) от висмута(III).

Экспериментальная часть

Растворы сурьмы(III) готовили растворением соли сурьмы $SbCl_3$ (марка хч, ТУ 6-09-17-252–88) в растворе соляной кислоты (1:1) с последующим разбавлением дистиллированной водой до необходимых концентраций по HCl и по сурьме(III). Анализ сурьмы(III) проводили титрованием броматом калия по методике; определение концентрации хлорид-ионов в экстрактах осуществляли аргентометрическим методом [11]. Коэффициент распределения сурьмы(III) между органической и водной фазами рассчитывали по формуле $D_{Sb(III)} = C_{Sb(III) \text{ орг}} / C_{Sb(III) \text{ вод}}$, где $C_{Sb(III) \text{ орг}}$ и $C_{Sb(III) \text{ вод}}$ – равновесные концентрации сурьмы(III) в органической и водной фазах после экстракции. Коэффициент разделения металлов $K_{\text{разд}}$ рассчитывали по следующему уравнению: $K_{\text{разд}} = D_1 / D_2$, где D_1 и D_2 – коэффициенты распределения разделяемых металлов. Концентрацию ионов хлора в органической фазе определяли аргентометрическим методом. Индикатор – хромат калия K_2CrO_4 [11]. Формой нахождения ионов сурьмы(III) в растворах соляной кислоты до 2,4 моль/л является анион $[SbCl_4]^-$ [12–14] ($\lambda = 47\ 600 \text{ см}^{-1}$). Концентрацию

соляной кислоты в исходных растворах определяли титрованием 0,5–1,0 моль/л раствором КОН в воде (индикатор – метилоранж). В качестве экстрагента при изучении экстракции сурьмы(III) в работе применяли раствор дигексилсульфоксида в толуоле (производитель АО «Олайнский химический завод БИОЛАР»). Чистоту реагента (не менее 99%) контролировали по спектрам ИК и данным элементного анализа. Экстракцию проводили при температуре ($19 \pm 1,0^\circ\text{C}$) в термостатированных ячейках при соотношении водной и органической фаз 1:1 (В:О) = 1:1. Раздел фаз после перемешивания был четким и происходил в течение 1 мин после завершения контакта фаз. Электропроводность экстрактов и комплекса измеряли в ацетоне на кондуктометре типа ОК 102/1 фирмы Radelkis, а электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M40 (Германия). ИК-спектры экстрагируемого комплекса были записаны на спектрофотометре IR Prestige-21 (Fourier Spectrophotometer Shimadzu) в области $4\,000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в вазелиновом масле.

Обсуждение полученных данных

На рис. 1 представлено влияние концентрации соляной кислоты на коэффициент распределения сурьмы(III) между водной и органической фазами при экстракции раствором дигексилсульфоксида в толуоле.

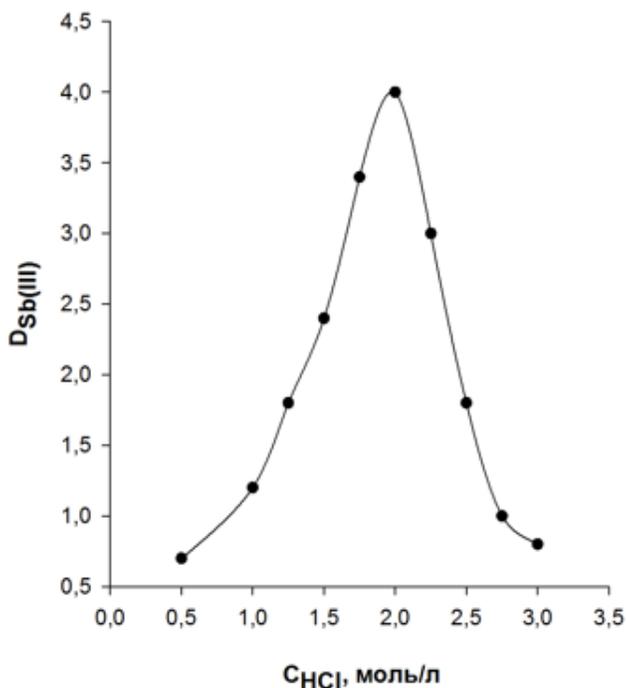


Рис. 1. Влияние концентрации соляной кислоты на $D_{\text{Sb(III)}}$. $C_{\text{Sb(III)}} = 0,003$ моль/л.
 $C_{\text{дгсо}} = 0,2$ моль/л

Как видно из полученных экспериментальных данных, с ростом концентрации соляной кислоты до 2,0 моль/л в водной фазе коэффициент распределения сурьмы(III) ($D_{Sb(III)}$) увеличивается, что можно объяснить увеличением в растворе доли экстрагируемого хлорокомплекса сурьмы(III). Следует отметить, что в изученном интервале концентраций соляной кислоты (до 2,0 моль/л) доля хлорокомплекса состава $[SbCl_4]^-$ возрастает [12]. С дальнейшим увеличением концентрации соляной кислоты в водной фазе возрастает доля более высокозарядных хлорокомплексов сурьмы состава $[Sb_2Cl_9]^{3-}$, извлечение которых затруднено, вероятно, из-за стерических факторов.

Предварительными опытами было изучено влияние времени контакта фаз на установление экстракционного равновесия при извлечении сурьмы(III) из 2,0 моль/л раствора соляной кислоты. Экстракционное равновесие устанавливается в пределах 25–30 мин (рис. 2). Все последующие опыты по экстракции сурьмы(III) осуществляли при оптимальном времени контакта фаз 30 мин и концентрации соляной кислоты 2,0 моль/л.

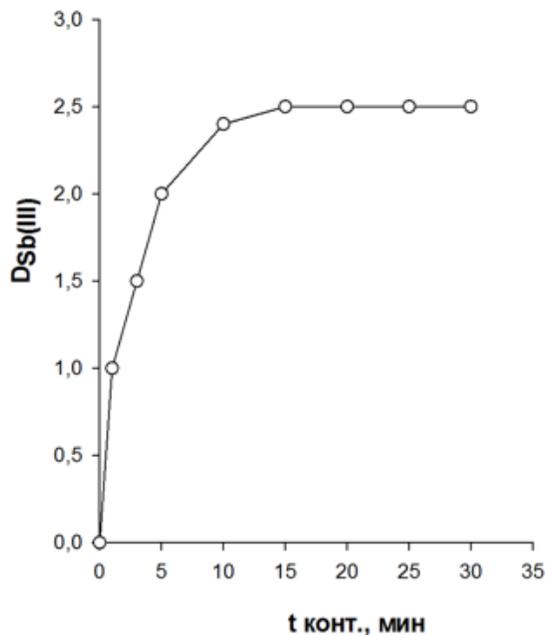


Рис. 2. Влияние времени контакта фаз на коэффициент распределения сурьмы(III).
 $C_{дгсо} = 0,1$ моль/л, $C_{Sb(III)} = 0,0033$ моль/л. $C_{HCl} = 2,0$ моль/л

Была также проанализирована электропроводность органических фаз в зависимости от времени контакта фаз. Среднее значение молярной электропроводности λ органических фаз в ацетоне после экстракции сурьмы(III) раствором дигексилсульфоксида в толуоле при $Y_{Sb(III)} = 0,0025$ моль/л составило $11,3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}$. Это значение молярной электропроводности подтвердило наше предположение об извлечении сурьмы(III) в нейтральной форме [15].

Для определения механизма экстракции сурьмы(III) раствором дигексилсульфоксида в толуоле было изучено влияние концентрации хлорид-ионов на коэффициент распределения сурьмы(III) при $C_{HCl} = 2,0$ моль/л, $C_L = 0,30$ моль/л, $C_{Sb(III)} = 0,008$ моль/л. Концентрацию хлорид-ионов изменяли от 0 до 1,0 моль/л. С увеличением концентрации хлорид-ионов экстракция увеличивается, вероятно, из-за высаливающего влияния ионов. Из рассмотрения логарифмической зависимости $\lg D_{Sb(III)} - \lg C_{[Cl]^-}$ следует, что экстракция сурьмы(III) осуществляется преимущественно в форме нейтрального соединения состава $SbCl_3$, $n = 3$ ($\text{tga} = 2,96$) (рис. 3).

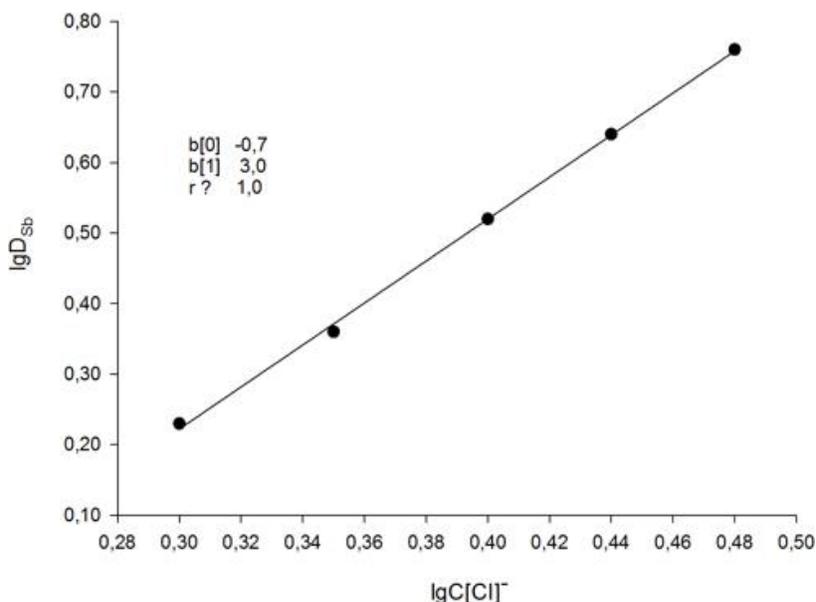


Рис. 3. Влияние логарифма концентрации хлорид-ионов $\lg C_{[Cl]^-}$ на логарифм коэффициента распределения сурьмы(III) $\lg D_{Sb(III)}$. $C_{дгсо} = 0,3$ моль/л. $C_{Sb(III)} = 0,008$ моль/л; $n = 3$

Для выявления механизма извлечения хлорида сурьмы раствором ДГСО в толуоле было изучено влияние концентрации ионов водорода при постоянной ионной силе раствора, равной 3,0, $C_{дгсо} = 0,3$ и 0,1 моль/л в толуоле, $C_{Sb(III)} = 0,001$ моль/л (рис. 4, кривые 1 и 2). Постоянную ионную силу раствора поддерживали добавлением расчетных количеств хлорида натрия (от 0,0 до 1,0 моль/л). Концентрацию соляной кислоты варьировали от 2,0 до 3,0 моль/л. Тангенс угла наклона в логарифмических координатах зависимости $\lg D_{Sb} - \lg [H^+]$ равен нулю. Это позволяет предположить, что извлечение сурьмы(III) в таких условиях осуществляется в нейтральной форме, в виде $SbCl_3$. Кондуктометрические измерения молярной электропроводности экстрактов сурьмы(III) с дигексилсульфоксидом ($C_{дгсо} = 0,1$ моль/л) в ацетоне, выделенных при экстракции из растворов, содержащих 2,0 моль/л HCl , показали, что они не являются электролитами ($\lambda_1 = 9,0 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$

при $Y_{Sb(III)} = 0,0024$ моль/л; $\lambda_2 = 8,0 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ при $Y_{Sb(III)} = 0,0083$ моль/л). Это согласуется с литературными данными для интервалов значений молярной электропроводности для неэлектролитов [15].

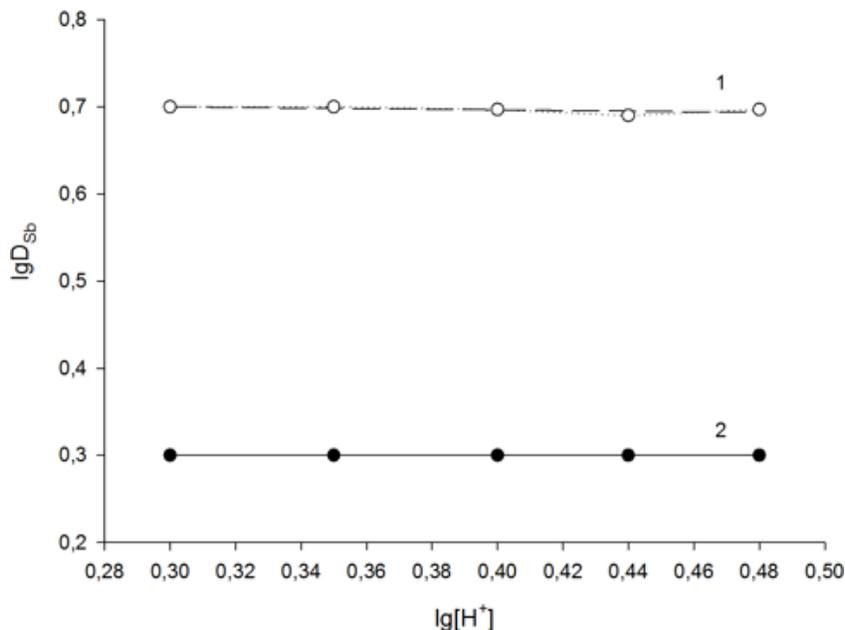
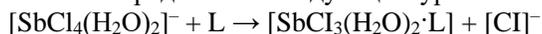


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента распределения сурьмы(III) дигексилсульфоксидом от логарифма концентрации ионов водорода: 1 – $C_{дгсо} = 0,3$ моль/л; 2 – $C_{дгсо} = 0,1$ моль/л. $C_{Sb(III)} = 0,010$ моль/л; $I = 3$

Экстракты были проанализированы на содержание хлорид-ионов аргентометрическим методом. Установлено, что отношение $[Sb(III)]:[Cl]^-$ в органической фазе равно 1:3.

Были сняты изотермы экстракции сурьмы(III) из 2,0 моль/л раствора соляной кислоты растворами ДГСО в толуоле (рис. 5). Методом сдвига равновесия из наклона прямой, построенной в координатах $\lg D_{Sb(III)}-f(\lg S_{св})$, определено количество молекул экстрагента, входящих в состав извлекаемого соединения (рис. 6). Сольватное число, определенное данным методом, оказалось равным единице, т.е. на одну молекулу $SbCl_3$ приходится одна молекула экстрагента. Изотермы экстракции сурьмы, построенные в логарифмических координатах, подтверждают переход извлекаемой формы сурьмы(III) из водной фазы в органическую в виде моноядерного комплекса. Тангенс угла наклона прямой равен 1,0 (рис. 7). На основании полученных результатов извлечение сурьмы(III) дигексилсульфоксидом из 2,0 моль/л раствора соляной кислоты можно представить следующим уравнением:



Концентрационная константа экстракции сурьмы(III) при экстракции из 2,0 моль/л раствора HCl была вычислена по следующему уравнению:

$$K = \frac{[\text{SbCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}][\text{Cl}^-]}{[\text{SbCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-][\text{L}]} = \frac{[\text{Y}_{\text{Sb(III)}}]}{[\text{XSb}_{\text{Sb(III)}}][\text{L}]},$$

где $[\text{Y}_{\text{Sb(III)}}]$ и $[\text{XSb}_{\text{Sb(III)}}]$ – равновесные концентрации сурьмы(III) в органической и водной фазах соответственно, L – равновесная концентрация экстрагента. Концентрация ионов хлора $C_{[\text{Cl}^-]}$ равна концентрации ионов водорода ($C_{\text{HCl}} = 2,0$ моль/л). Среднее значение концентрационной константы экстракции сурьмы(III) равно $K_{\text{cp}} = 71,8 \pm 0,5$ ($n = 5, P = 0,95$).

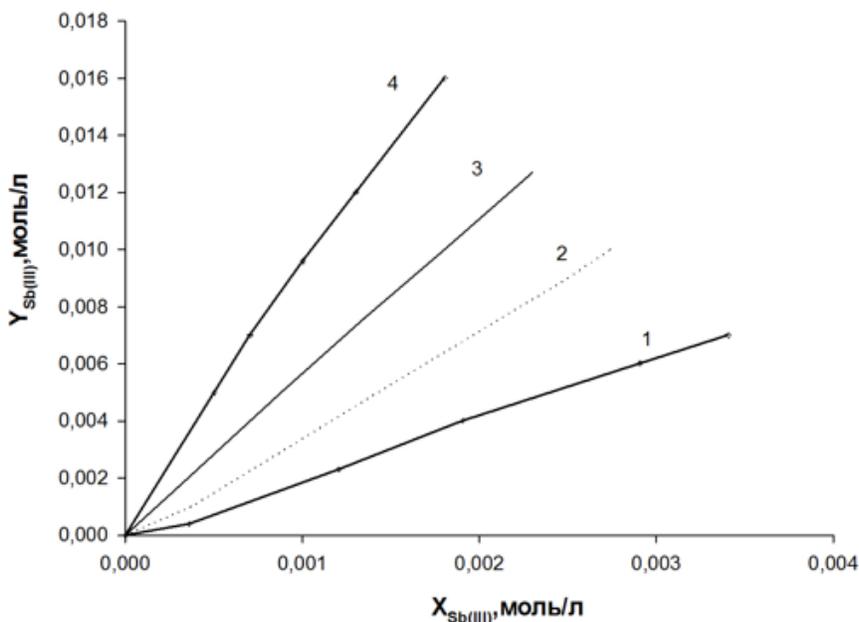


Рис. 5. Изотермы экстракции сурьмы(III) растворами дигексилсульфоксида в толуоле.
 $C_{\text{HCl}} = 2,0$ моль/л. $C_{\text{дгсо}}$ (моль/л): 1 – 0,07; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3

Было изучено влияние температуры на коэффициент распределения висмута(III) при его экстракции раствором ДГСО в интервале температур от 20 до 50°C. Из рассмотрения зависимости $\lg D_{\text{Sb(III)}} - f(1/T)$ следует, что с ростом температуры экстракционная способность ДГСО увеличивается. Коэффициент корреляции зависимости $\lg D_{\text{Sb(III)}} - f(1/T)$ составляет 0,99 (рис. 8). Из графической зависимости $\lg D_{\text{Sb(III)}} - f(1/T)$ вычислено значение энтальпии экстракции:

$$\Delta H = -2,3Rt\alpha = -4,575 \cdot (-1,02) = 4,66 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta G = -RT \ln K = -1,982 \cdot 298 \cdot 4,27 = -2,52 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T = (-3,2 + 2,52)/298 = 680/298 = -2,28 \text{ кал/град.}$$

Отрицательное значение изменения энтальпии экстракции подтверждает, что реакция осуществляется за счет энтальпийного фактора.

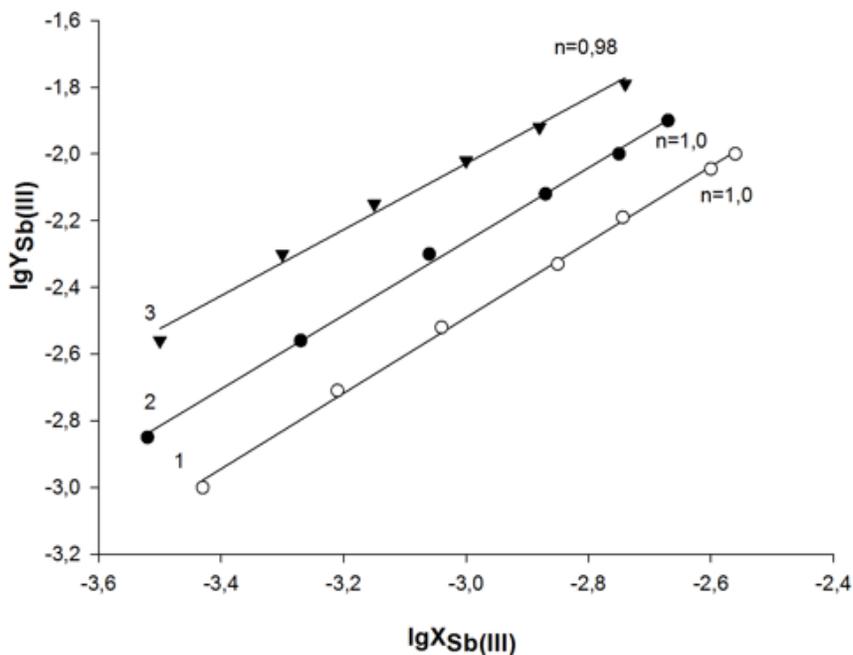


Рис. 6. Изотермы экстракции сурьмы(III) в логарифмических координатах.
 $C_{HCl} = 2,0$ моль/л. Сдгсо (моль/л): 1 – 0,07; 2 – 0,1; 3 – 0,2

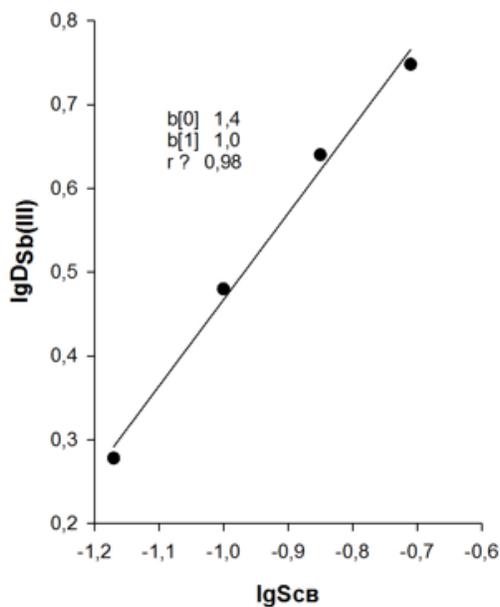


Рис. 7. Зависимость логарифма концентрации свободного экстрагента от логарифма коэффициента распределения сурьмы(III).
 $C_{HCl} = 2,0$ моль/л; $C_{Sb(III)} = 0,001$ моль/л; $q = 1$

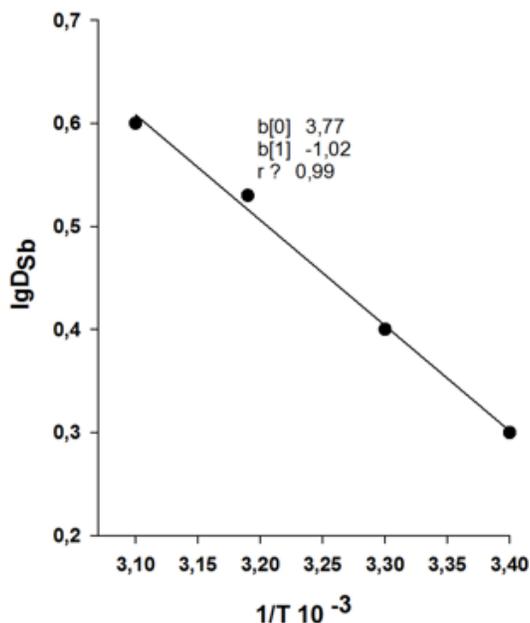


Рис. 8. Влияние температуры на коэффициент распределения сурьмы(III).
 $C_{HCl} = 2,0$ моль/л; $C_{Sb(III)} = 0,0044$ моль/л; $C_{дгсо} = 0,2$ моль/л

Извлекаемый комплекс сурьмы(III) с дигексилсульфоксидом предложенного нами состава $[SbCl_3(H_2O)_2L]$ был выделен при экстракции из 2,0 моль/л раствора соляной кислоты, многократно промыт гексаном и водой от возможного избытка соли сурьмы(III) и экстрагента. Согласно результатам элементного анализа соотношение $Sb:Cl:L=1:3:1$. Соединение представляло собой кристаллическое вещество, растворимое в хлороформе. В ИК-спектре дигексилсульфоксида экстрагента валентные колебания $\nu(S=O)$ проявляются в виде интенсивной полосы поглощения при $1\ 017\text{ см}^{-1}$, а в экстрагируемом комплексе сурьмы(III) с ДГСО – при 976 см^{-1} ($\Delta = 42\text{ см}^{-1}$). Это подтверждает координацию экстрагента с ионом сурьмы(III) по атомам кислорода сульфоксидной группы [16, 17]. Молекулы воды, входящие в состав комплекса, проявляются в форме деформационных колебаний при δ_{H_2O} $1\ 635\text{ см}^{-1}$, а валентные колебания ν ОН-группы проявляются в виде полосы поглощения при $3\ 383\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания связи ν_{Sb-O} проявляются при 378 см^{-1} .

Кондуктометрические измерения молярной электропроводности экстрактов сурьмы(III) с дигексилсульфоксидом ($C_{дгсо} = 0,1$ моль/л) в ацетоне, выделенных при экстракции из растворов, содержащих 2,0 моль/л HCl, в интервале температур 20–50°C показали, что они не являются электролитами. Молярная электропроводность λ изменяется в пределах от 0,3 до $1,0\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^2\text{ моль}^{-1}$ при концентрации $Y_{Sb(III)}$, изменяющейся от 0,0025 до 0,01 моль/л. Эти результаты также согласуются с литературными данными для соединений, не являющимися электролитами (табл. 1).

Таблица 1

Состав и молярная электропроводность экстрактов сурьмы(III) с ДГСО, выделенных при извлечении из растворов соляной кислоты (СL = 0,1 моль/л)

СНCl, моль/л	YSb(III), моль/л	λ , м ⁻¹ см ² , моль ⁻¹	YCl, моль/л	YCl:YSb
2,0	0,025	0,3	0,074	2,96
2,0	0,010	1,0	0,033	3,03

Представляло интерес определение коэффициента концентрирования сурьмы(III) при экстракции из растворов соляной кислоты с концентрацией 1,0 и 2,0 моль/л. В табл.2 приведены результаты определения коэффициента распределения $D_{Sb(III)}$ и коэффициента концентрирования сурьмы(III) $K_{конц}$ при извлечении его растворами дигексилсульфоксида в толуоле.

Таблица 2

Коэффициенты распределения (DSb(III)) и концентрирования сурьмы(III) ($K_{конц}$) при ее экстракции из растворов соляной кислоты дигексилсульфоксидом. $C_{дгсо} = 0,3$ моль/л. В:О = 15:1

СНCl, моль/л	XSb, моль/л	YSb, моль/л	$DSb(III) = YSb/XSb$	$K_{конц} = YSb/Сисх$
1,0	0,0018	0,0030	1,70	1,50
2,0	0,0011	0,0135	12,30	6,75

Из табл. 2 следует, что с ростом концентрации соляной кислоты от 1,0 до 2,0 моль/л коэффициент распределения сурьмы(III) ($D_{Sb(III)}$) при $C_{дгсо} = 0,3$ моль/л и соотношении В:О = 15:1 возрастает с 1,7 до 12,3, что объясняется возрастанием концентрации в растворе соляной кислоты хорошо экстрагируемого хлорокомплекса сурьмы(III) состава $[SbCl_4]^-$. Концентрирование сурьмы(III) в органической фазе также возрастает с 1,5 до 6,75. Реэкстракцию сурьмы (III) из органической фазы осуществляли 0,5 моль/л раствором аммиака. Реэкстракция осуществлялась однократно, практически нацело в течение минуты, и ее можно представить следующим уравнением: $[SbCl_3(H_2O)_2 \cdot L] + 3NH_4 \cdot OH \rightarrow NH_4^+ [Sb(OH)_4]^- + 2NH_4Cl + [L \cdot HCl] + H_2O$.

Экстрагент, образующийся в виде соли $L \cdot HCl$, в органической фазе может быть возвращен в процессе извлечения сурьмы(III) из водной фазы после реэкстракции.

Образовавшееся соединение сурьмы состава $NH_4^+[Sb(OH)_4]^-$ после реэкстракции раствором соляной кислоты превращается в соль состава $SbCl_3$ по реакции



Представляло интерес исследование совместной экстракции сурьмы(III) и висмута(III) из растворов соляной кислоты с концентрацией от 1,0 до 3,0 моль/л. Ранее нами была изучена экстракция висмута(III) из растворов HCl растворами дигексилсульфоксида в толуоле [10]. Совместную экстракцию сурьмы(III) и висмута(III) осуществляли при следующих условиях: $C_{Bi(III)} = C_{Sb(III)} = 0,002$ моль/л, $t_{конт} = 30$ мин, О:В = 1:1, $C_{дгсо} = 0,2$ моль/л (табл. 3). Максимальное отделение сурьмы(III) от висмута(III) наблюдается при извлечении металлов из раствора с $C_{HCl} = 2,0$ моль/л. Коэффициент раз-

деления составил $K_{\text{разд}} = D_{\text{Sb}}:D_{\text{Bi}} = 8,2$. Проценты экстракции, вычисленные по сурьме(III) (69,3%) и по висмуту(III) (24%), также различаются между собой примерно в 3 раза. То есть наиболее оптимальным условием для отделения сурьмы от висмута является соляная кислота с концентрацией 2,0 моль/л. Незначительное извлечение висмута(III) в данных условиях можно объяснить существованием в растворе трудно извлекаемого высокозарядного хлорокомплекса состава $[\text{BiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

Таблица 3

Отделение сурьмы(III) от висмута(III) при совместной экстракции из растворов соляной кислоты. $C_{\text{дгс}} = 0,2$ моль/л. $C_{\text{в(III)}} = C_{\text{сб(III)}} = 0,0022$ моль/л. $\text{O}:\text{B} = 1:1$

CHCl_3 , моль/л	$D_{\text{Sb(III)}}$	$D_{\text{Bi(III)}}$	$K_{\text{разд}} = D_{\text{Sb}}:D_{\text{Bi}}$
1,0	0,0014:0,0008 = 1,75	0,0017:0,0005 = 3,4	1,75:3,4 = 0,5
2,0	0,0019:0,0008 = 2,37	0,0005:0,0017 = 0,29	2,37:0,29 = 8,2
3,0	0,0009:0,0013 = 0,70	0,0003:0,0019 = 0,16	0,70:0,16 = 4,4

Выводы

Таким образом, изучена экстракция сурьмы(III) из раствора соляной кислоты дигексилсульфоксидом, установлены оптимальные условия извлечения: время контакта фаз и концентрация соляной кислоты. Исследована зависимость от концентрации ионов водорода, изучено влияние ионов хлора на извлечение сурьмы(III). Зарегистрированы ИК-спектры исходного соединения и экстрактов. Предложен механизм экстракции сурьмы из солянокислого раствора. Рассчитана концентрационная константа экстракции. Показана возможность реэкстракции и концентрирования сурьмы(III). Определены условия отделения сурьмы(III) от висмута (III) из раствора соляной кислоты.

Список источников

1. Alassali A., Picuno C. Antimony Mining from PET Bottles and E-Waste Plastic Fraction Sustainability. 2019. Vol. 11 (15). P. 4021–4035.
2. Shan C., Ma Z., Tong M. Efficient removal of trace antimony(III) through adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles // J. Hazard. Mater. 2014. Vol. 268. P. 229–236.
3. Froehlich P., Lorenz T., Martin G., Brett B., Bertau M. Valuable Metals-Recovery Processes, Current Trends, and Recycling Strategies // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56 (10). P. 2544–2580.
4. Jae Woo Ahn, Jae Chun Lee. Separation of Sn, Sb, Bi, As, Cu, Pb and Zn from hydrochloric acid solution by Solvent Extraction Process Using TBP (tri-n-Butylphosphate) as an Extractant // Materials Transactions. 2011. Vol. 52, is. 12. P. 2228–2232.
5. Wei-Sheng Chen, Shota Mesaki, Cheng-Han Lee. Separation of Sn, Sb, Bi, and Cu from tina node slime by solvent extraction and chemical precipitation // Metals. 2021. Vol. 11, is. 3. P. 515–526.
6. Yadov A.A., Khopkar S.M. Rapid Extraction of Antimony with Tributyl Phosphate. Direct Photo metric Determination with Brilliant Green // Bulletin of the Chemical Soc. of Japan. 1971. Vol. 44 (3). P. 693–696.

7. Sundell O. Solvent extraction of antimony and tin from speiss leachete : kemitecknic, kandidat. 2017. 50 p.
8. Ali K.A., Vanjara A.K. Solvent extraction and separation of Bi(III) and Sb(III) from HCl and HBr media using tri-n-octylphosphin oxide // *Indian J. Chem. Technol.* 2001. Vol. 8. P. 239–243.
9. Yixian Huang, Yu Tong, Chen Wang, Ke Tang, Yanzhao Yang. Solvent extraction of palladium with newly synthesized asymmetric branched alkyl sulfoxides from hydrochloric acid // *RSC Advances*. 2015. Vol. 15. P. 66376–66383.
10. Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И. Экстракция висмута(III) дигексилсульфоксидом из солянокислых растворов // *Вестник Башкирского университета*. 2020. Т. 25, № 3. С. 551–558.
11. Крешков А.П. Основы аналитической химии : теоретические основы, количественный анализ. М. : Химия, 1971. 458 с.
12. Milne John. Spectrophotometric studies on Sb(III) in hydrochloric acid solutions // *Canadian Journal of Chemistry*. 1975. Vol. 53, P. 888-893.
13. Nguyen Huu Chung. Studies on the homogeneous liquid – liquid extraction of metal ions using the mixtures of 2-propanol with water : A Dissertation Submitted to Department of Energy and Material Science Graduate School of Science and Engineering Saga University. Japan. 2004. 123 p.
14. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / под редакцией Р.А. Лидина. М. : Химия, 2000. 480 с.
15. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М. : Высш. школа, 1985. 455 с.
16. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений : пер. с англ. М. : Мир, 1991. 536 с.
17. *Analytical Infrared Spectroscopy* / G. Svehla. Amsterdam : Elsevier, 1978. 556 p. (*Comprehensive Analytical Chemistry*; vol. 6).

References

1. Alassali A.; Picuno C.; Samara H. Antimony Mining from PET Bottles and E-Waster Plastic Fractions // *Sustainability*. 2019. Vol. 11. No 15. P. 4021- 4035.
2. Shan C.; Ma Z.; Tong, M. Efficient removal of trace antimony(III) through adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles // *J. Hazard. Mater.* 2014. Vol. 268. P. 229 –236. DOI: 10. 1016/ j.jhazmat. 2014.01.020
3. Froehlich P.; Lorenz T.; Martin G.; Brett B.; Bertau, M. Valuable Metals-Recovery Processers, Current Trends, and Recycling Strategies // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, Vol. 56. No.10. P.2544–2580. DOI: 10.1002/anie.201605417 PMID: 27511711
4. Jae Woo Ahn; Jae Chun Lee. Separation of Sn, Sb, Bi, As, Cu, Pb and Zn from hydrochloric acid solution by Solvent Extraction Process Using TBP (tri-n-Butylphosphate) as an Extractant // *Materials Transactions*. 2011. Vol. 52. Is. 12. P. 2228 – 2232. Doi: 10.2320/Matertrans. M2011142
5. Wei-Sheng Chen, Shota Mesaki, Cheng-Han Lee. Separation of Sn, Sb, Bi, and Cu from Tin Anode Slime by Solvent Extraction and Chemical Precipitation // *Metals*. 2021. Vol. 11. Is. 3. P. 515-526. <https://doi.org/10.3390/met11030515>
6. Yadov A. A.; Khopkar S. M. Rapid Extraction of Antimony with Tributyl Phosphate. Direct Photometric Determination with Brilliant Green // *Bulletin of the Chemical Soc. Of Japan*. 1971. Vol. 44. No. 3. P. 693-696.
7. Oscar Sundell. *Solvent extraction of antimony and tin from speiss leachate*. Kemitecknic, kandidat, 2017. P. 50. URN: urn:nbn:se:ltu:diva-1 65822
8. Ali K.A., Vanjara A.K. Solvent extraction and separation of Bi(III) and Sb(III) from HCl and HBr media using tri-n-octylphosphin oxide // *Indian J. Chem. Technol.* 2001. Vol. 8. P. 239-243.

9. Yixian Huang; Yu Tong; Chen Wang; Ke Tang; Yanzhao Yang Solvent extraction of palladium with newly synthesized asymmetric branched alkyl sulfoxides from hydrochloric acid // *RSC Advances*. 2015. Vol.15. P. 66376-66383.
10. Afzaletdinova N.G.; Murinov Yu. I. Extraction of bismuth(III) with dihexyl sulfoxide from hydrochloric acid solutions // *Bulletin of the Bashkir University*. 2020. V. 25. No. 3. P. 551-558. doi:10.33184/bulletin-bsu-2020.3.14
11. Kreshkov A. P. *Osnovy analiticheskoy khimii. Teoreticheskiye osnovy. Kolichestvennyy analiz. Theoretical foundations. Quantitative analysis*. Moscow: Publishing house "Chemistry" 1971. P. 458. (p. 324).
12. Milne John . *Spectrophotometric studies on Sb(III) in hydrochloric acid solutions* // *Canadian J. Chem.* 1975. Vol. 53, P. 888-893.
13. Nguyen Huu Chung. *Studies on the homogeneous liquid – liquid extraction of metal ions using the mixtures of 2-propanol with water*. A Dissertation Submitted to Department of Energy and Material Science Graduate School of Science and Engineering Saga University, Japan. 2004. P.123. (p. 66)
14. Lidin R.A.; Molochko V.A.; Andreeva L.L. *Chemical properties of inorganic other substances*. Edited by Lidin R.A. M. "Chemistry" 2000. 480 p.(193-202)
15. Kukushkin Yu.N. *Khimiya koordinatsionnykh soyedineniy*. Vyshaya Shkola Moscow. 1985. 455 p.
16. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds in Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons. 6th Edition. 2009.
17. *Analytical Infrared Spectroscopy* / G. Svehla. Amsterdam : Elsevier, 1978. 556 p. (Comprehensive Analytical Chemistry; vol. 6).

Сведения об авторах:

Афзалетдинова Насима Гимадисламовна – кандидат химических наук, ведущий инженер лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского института химии Российской академии наук (Уфа, Россия). E-mail: hisam@anrb.ru

Цыкалова Марина Максимовна – студент курса химического факультета Уфимского университета науки и технологии (Уфа, Россия). E-mail: zykaloVA_marina@mail.ru

Гайнуллина Юлия Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Уфимского университета науки и технологии (Уфа, Россия). E-mail: umashkova@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Afzaletdinova Nasima G. – Candidate of Chemical Sciences, Leading Engineer of the Laboratory of Physical and Chemical Methods of Analysis of the Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: hisam@anrb.ru

Tsykalova Marina M. – Student of the Faculty of Chemistry, Ufa University of Science and Technology (Ufa, Russia). E-mail: zykaloVA_marina@mail.ru

Gainullina Yuliya Yu. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Ufa University of Science and Technology (Ufa, Russia). E-mail: umashkova@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 19.06.2023; принята к публикации 15.12.2023
The article was submitted 19.06.2023; accepted for publication 15.12.2023*

Научная статья

УДК 66.017

doi: 10.17223/24135542/32/4

Влияние наночастиц As₂S₃ и золота на фотополимеризацию уретан-акрилатных мономеров

**Юлия Эдуардовна Бурункова¹, Рустам Тофигович Исмаилов²,
Валентин Евгеньевич Тарасов³, Джордж Альхалил⁴**

^{1, 2, 3, 4} Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

¹ burunj@list.ru

² rustamism1995@gmail.com

³ vetarasov@itmo.ru

⁴ dnalkhalil@itmo.ru

Аннотация. Халькогениды (ХГ) – класс материалов, обладающих множеством полезных свойств, благодаря которым они активно используются в оптике и фотонике при создании различных систем передачи и хранения информации, в системах детектирования и сенсорики и др. Как правило, ХГ применяются в виде стекол (ХГС) или тонких пленок на твердой подложке, однако данные формы материала ограничивают его применение, а для производства тонких пленок необходимы сложное оборудование и высокие энергозатраты. Развитие современных технологий требует применения гибких матриц, которые можно сформировать на основе полимерных нанокомпозитных материалов. В данной работе исследуются особенности фотополимеризации смеси уретан-акрилатных мономеров с наночастицами халькогенидов (НЧ ХГ), полученными растворением ХГС в окисленном диэтиламине, и с наночастицами золота при использовании инициатора Irgacure 784. Установлено, что введение в мономерную смесь как наночастиц халькогенидов, так и наночастиц золота приводит к замедлению скорости раскрытия связей С=С мономеров и уменьшению степени конверсии. Однако при их совместном введении наблюдается синергизм, приводящий к увеличению скорости раскрытия связей С=С мономеров, а также отмечается увеличение степени конверсии; при этом определяющим условием является соблюдение определенного соотношения между инициатором и НЧ ХГ.

Ключевые слова: халькогениды, сульфид мышьяка, наночастицы золота, акрилаты, фотополимеризация

Для цитирования: Бурункова Ю.Э., Исмаилов Р.Т., Тарасов В.Е., Альхалил Дж. Влияние наночастиц As₂S₃ и золота на фотополимеризацию уретан-акрилатных мономеров // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 52–61. doi: 10.17223/24135542/32/4

Original article

doi: 10.17223/24135542/32/4

Effect of As₂S₃ and gold nanoparticles on the photopolymerization of urethane-acrylate monomers

Yulia E. Burunkova¹, Rustam T. Ismailov²,
Valentin E. Tarasov³, George Alkhalil⁴

^{1, 2, 3, 4} National Research University ITMO, Saint Petersburg, Russia

¹ burunj@list.ru

² rustamism1995@gmail.com

³ vetarasov@itmo.ru

⁴ dnalkhalil@itmo.ru

Abstract. Chalcogenides are a class of materials with many useful properties, due to which they are actively used in optics and photonics, in the creation of various systems for transmitting and storing information, in detection and sensor systems etc. For a long time, chalcogenides were used in the form of glasses, but this form of material severely limits its scope. As a result, a lot of research has been done in the field of creating thin films of chalcogenides on solid surfaces. However, these methods also make it possible to obtain materials of limited use and require high energy costs and sophisticated equipment for their creation. Modern technologies require the creation of flexible materials, as well as materials with a complex shape. This can be achieved by creating a material with a polymer matrix in which chalcogenide nanoparticles are evenly distributed. In this paper, we study the features of photopolymerization of urethane-acrylate monomers mixture with chalcogenide and gold nanoparticles using the Irgacure 784 initiator. It should be noted that chalcogenide nanoparticles were obtained by dissolving chalcogenide glasses in oxidized diethylamine. It was found that the introduction of both chalcogenide nanoparticles and gold nanoparticles into the monomer mixture leads to slowing down the rate of opening of C=C bonds and reducing the degree of conversion. However, with their joint introduction, take place a synergism, which leading to an increase in the rate of opening of C=C bonds and a degree of conversion, while the determining condition is the observance of a certain ratio between the initiator and chalcogenide nanoparticles.

Keywords: chalcogenides; arsenic sulfide; gold nanoparticles; acrylates; photopolymerization

For citation: Burunkova, J.A., Ismailov, R.T., Tarasov, V.E., Alkhalil, G. Effect of As₂S₃ and gold nanoparticles on the photopolymerization of urethane-acrylate monomers. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 32, 52–61. doi: 10.17223/24135542/32/4

Введение

Халькогенидные стекла (ХГС) – соединения серы, селена и теллура с металлами и неметаллами, важный класс оптических материалов, которому присущи как разнообразие химических составов, вплоть до существования в форме нестехиометрических соединений, так и структурная вариативность.

Материалы данного класса отличаются более низкими в сравнении с силикатными стеклами температурами стеклования, устойчивостью к действию влаги, широким спектром оптических и полупроводниковых свойств. Среди оптических свойств выделяются высокий показатель преломления, прозрачность в широкой области спектра ($\sim 0,5\text{--}12$ мкм), малые потери в области пропускания, высокая разрешающая способность оптической записи, реверсивность оптической записи, высокая нелинейность. Среди полупроводниковых свойств важно отметить светочувствительность, высокий показатель сопротивления и наличие эффекта обратимого электрического переключения [1, 2]. Интересной особенностью данных материалов является возможность получения на их основе анизотропных структур [3]. Такие свойства определяют широкое разнообразие применения данных материалов. Они используются в изделиях инфракрасной оптики, лазерах, различных активных устройствах оптоэлектроники и сенсорики, применяемых для средств связи и передачи данных, для детектирования явлений и эффектов в медицине и экологии, для создания энергонезависимых устройств памяти [4, 5].

Одним из факторов, ограничивающих применение данного класса материалов в современных технологиях, является использование халькогенидов в форме стекол или в виде тонких пленок на твердой подложке, что не дает возможности получать изделия произвольной формы. Среди соединений халькогенидов группы наиболее изученными и распространенными являются сульфиды мышьяка – As_2S_3 . Он используется и в виде стекол, и в виде тонких покрытий, которые получают методами термического, лазерного или плазменного испарения в вакууме с последующим осаждением из паробразной фазы. Данные методы требуют сложного оборудования, высоких энергетических затрат, что повышает стоимость материалов [6–9].

Дополнением к существующим могут быть методики создания полимерных композитных материалов, представляющих собой разнообразные по химическому составу матрицы, допированные наночастицами халькогенидов (НЧ ХГ). Так, известны методы, основанные на растворении халькогенидов с последующим осаждением центрифугированием на полимерной подложке, но они позволяют получить композиты ограниченной толщины; также препятствием для использования является быстрое окисление ХГ [10]. Помимо этого, известны исследования по получению полимерных пленок, базирующиеся на совмещении раствора халькогенидов с раствором полимеров, однако это направление разработки композитов неизбежно сталкивается с рядом проблем: ограниченностью количества растворимых полимерных матриц, необходимостью подбора смешивающихся растворителей и технологии смешения для равномерного распределения частиц ХГ в объеме матрицы, вопросом технологии удаления растворителя для получения готового продукта – твердой пленки или покрытия и др. [11].

Интересным и перспективным подходом является методика получения материала, основанная на введении халькогенидных частиц в смесь мономеров с дальнейшим проведением этапа полимеризации. В настоящее время информации о данном способе получения нанокompозитов мало [12], несмотря

на то что данная методика обладает рядом преимуществ, таких как возможность внесения широкого ряда наполнителей в полимерную матрицу, возможность нанесения композита на сложные поверхности и изделия, равномерное распределение наполнителя в объеме матрицы, отсутствие необходимости использования дополнительных растворителей для полимерной матрицы. Более того, регулирование условий протекания процесса полимеризации, а также последующая обработка полученного полимерного материала позволяют существенно расширить свойства производимых изделий.

В настоящей статье, являющейся продолжением наших работ, представлены методика получения нанокомпозитов на базе светоотверждаемых мономерных смесей с наночастицами As_2S_3 и золота и исследование особенностей процесса фотополимеризации.

Используемые материалы

Были использованы мономеры – акрилат фенилового эфира этиленгликоля, PEA (2-феноксипропилакрилат (Aldrich № 40,833-6) и диуретандиметакрилатная смесь изомеров, UDMA (Aldrich № 436909)), инициатор фотополимеризации – бис(циклопентадиенил)бис[2,6-дифтор-3-(1-пиррил)фенил]титан (Irgacure 784) (CAS № 125051-32-3), наночастицы золота диаметром 5 нм с поверхностью, модифицированной додекантиолом (AuNPs № 3014, Nanoprobos). Наночастицы сульфида мышьяка(III) (НЧ ХГ) получали растворением халькогенидных стекол в окисленном диэтиламине (ДЭА^{OX}). Халькогенидные стекла (ХГС) были получены методом стандартного синтеза в ампулах, предоставлены университетом города Дебрецен (Венгрия).

Методика получения нанокомпозитов

Как было установлено, для получения полимеризующихся композитов требуется использование наночастиц ХГ, полученных при растворении ХГС в ДЭА^{OX}.

Таблица 1

Составы исследуемых композитов

№	As_2S_3 , % от массы смеси	Au, % от массы смеси	Irgacure 784, % от массы мономеров
1	0	0,000	1
2	0	0,000	5
3	3	0,000	1
4	3	0,000	5
5	0	0,050	5
6	0	0,110	5
7	3	0,031	5
8	3	0,050	1

Применение чистого ДЭА не позволяет получить твердые образцы при полимеризации. Поэтому процесс приготовления нанокompозитов начинается с получения окисленного диэтиламина, для чего используется 33%-ный раствор пероксида водорода. Раствор выдерживался при 35°C в течение 30 дней. После этого в течение 24 ч при перемешивании проводили растворение измельченных халькогенидных стекол в ДЭА^{OX}. Далее в смесь вносили мономеры и наночастицы золота. После испарения растворителей при 35°C в смесь добавляли инициатор, растворенный в хлороформе. Удаление растворителя проводили до достижения постоянной массы раствора. Таким образом было приготовлено несколько составов композитов (табл. 1).

Влияние наночастиц As₂S₃ и наночастиц золота на фотополимеризацию было исследовано по изменению содержания в образце двойных связей C=C, входящих в состав мономеров. Исследование проводилось методом ИК-спектроскопии на приборе Bruker Tensor 37. Каплю нанокompозита наносили на кристалл ZnSe и при облучении образца лазером с длиной волны 532 нм проводили запись спектров через 10 с. По уменьшению максимума полосы поглощения 1 640 см⁻¹, соответствующей колебаниям связи C=C, были построены графики кинетики раскрытия данной связи.

Результаты

Для смесей, содержащих в своем составе только мономеры (образцы № 1 и 2), различие в концентрации вносимого инициатора (1 и 5 мас. %) оказывает слабое влияние на скорость раскрытия связей C=C. Внесение в смесь мономеров 0,11 и 0,05 мас. % наночастиц золота (образцы № 5 и 6) при 5 мас. % инициатора приводит к снижению скорости реакции раскрытия связей C=C, однако данное снижение выражено слабее по сравнению с мономерными смесями, допированными наночастицами халькогенида (рис. 1).

При внесении в мономерную смесь 1 мас. % инициатора и 3 мас. % наночастиц халькогенида (образец № 3) реакция полимеризации ингибируется полностью. При внесении в композит этого же состава 0,05 мас. % наночастиц золота (образец № 8) повышается скорость раскрытия C=C, но она все равно меньше, чем для смеси мономеров.

Для композитов с 5 мас. % инициатора и 3 мас. % наночастиц халькогенида (образец № 4) наблюдается самое значительное снижение скорости реакции раскрытия связей C=C, при этом данное количество инициатора позволяет получить твердые пленки. Интересным фактом является то, что наблюдается значительное увеличение скорости раскрытия связей C=C при введении 0,03 мас. % наночастиц золота в композит этого состава (образец № 7).

Другой немаловажной характеристикой процесса полимеризации является степень конверсии, отражающая процент реагента, вступившего в химическую реакцию, от изначального его количества. Расчет степени конверсии проводили согласно формуле

$$q(\%) = (1 - M/M_0) \times 100\%,$$

где M_0 – исходное количество реагента, вступившего в реакцию, M – количество данного реагента в конце реакции. Расчет степени конверсии проводили по данным полученных спектров, как отношение начальной и конечной площадей, ограниченных спектральной полосой. Были проведены базовые коррекции каждого спектра и с помощью интегрального вычисления рассчитаны площади. Полученные значения представлены в табл. 2.

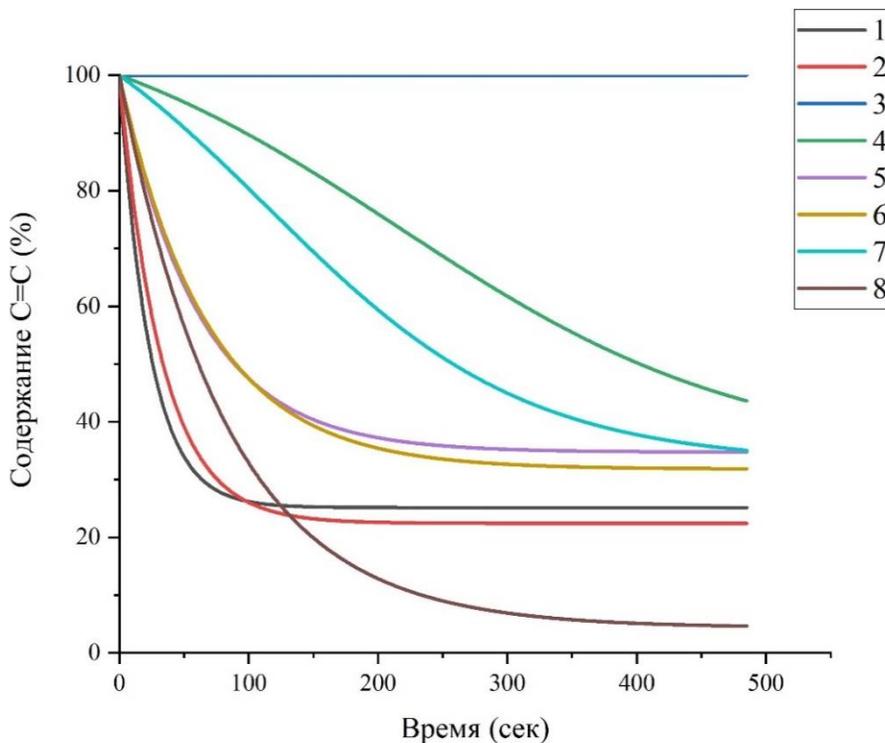


Рис. 1. Кинетика раскрытия двойных связей мономеров. Нумерация образцов 1–8 согласно табл. 1

Таблица 2

Степень конверсии нанокомпозитов

№	As_2S_3 , % от массы смеси	Au, % от массы смеси	Irgacure 784, % от массы мономеров	Степень конверсии, %
1	0	0,000	1	84
2	0	0,000	5	80
3	3	0,000	1	0
4	3	0,000	5	57
5	0	0,050	5	78
6	0	0,110	5	62
7	3	0,031	5	72
8	3	0,050	1	89

Как видно из табл. 2, для композитов, содержащих в своем составе только мономеры (образцы № 1 и 2), различие в концентрациях инициатора (1 и 5 мас. %) оказывает слабое влияние на степень конверсии: 84 и 80% соответственно. При внесении в мономерную смесь, содержащую 1 мас. % инициатора и 3 мас. % наночастиц халькогенидов (образец № 3), реакция полимеризации ингибируется полностью, однако при внесении в композит этого же состава 0,05 мас. % наночастиц золота (образец № 8) достигается степень конверсии, превышающая степень конверсии чистых мономерных смесей: 89%. Для композитов с 5 мас. % инициатора и 3 мас. % наночастиц халькогенидов (образец № 4) наблюдается значительное снижение степени конверсии – до 57%, а введение 0,03 мас. % наночастиц золота в композит этого состава приводит к увеличению степени конверсии: 72%, (образец № 7). Внесение в смесь мономеров 0,05 и 0,11 мас. % наночастиц золота при 5 мас. % инициатора (образцы № 5 и 6) приводит к снижению степени конверсии: 62 и 78% соответственно.

Заключение

Таким образом, в результате исследования процесса фотоотверждения уретан-акрилатов (UDMA + PEA) с наночастицами As_2S_3 при использовании инициатора Irgacure 784 были установлены следующие факты:

1. Наночастицы сульфида мышьяка, полученные при растворении стекол As_2S_3 в окисленном диэтилаmine, значительно замедляют процесс фотополимеризации уретанакрилатных мономеров.

2. Введение в мономерную смесь наночастиц золота понижает скорость фотополимеризации и степень конверсии, однако менее существенно, чем только наночастицы ХГ. Совместное введение наночастиц ХГ и золота снижает эффекты ингибирования фотополимеризации сульфидом мышьяка.

3. Определяющим фактором является соотношение концентраций сульфида мышьяка и инициатора Irgacure 784. Для композитов с концентрацией 3 мас. % As_2S_3 и 5 мас. % Irgacure 784 в результате фотополимеризации получают твердые, однородные пленки, однако на стадии смешения компонентов происходит образование осадка. Из составов с концентрациями 3 мас. % As_2S_3 и 1 мас. % Irgacure 784 формируются однородные растворы, не содержащие осадка, но процесс фотополимеризации не протекает, при этом введение в данные композиты всего 0,01 мас. % наночастиц золота, функционализированных додекантиолом, позволяет провести процесс фотополимеризации и получить твердые пленки. Также надо отметить, что увеличение концентрации инициатора позволяет провести фотополимеризацию нанокомпозитов, но, как видно из рис. 1, это малоэффективно с точки зрения кинетики процесса, а также может приводить к образованию осадка. Было экспериментально установлено, что для данных мономерных смесей, содержащих 3 мас. % As_2S_3 , введение более 2 мас. % Irgacure 784 приводит к образованию осадка.

Список источников

1. Grillet C., Lee M.W., Gai X. Chalcogenide glass photonic crystals: progress and prospects // *Proceedings of SPIE*, San Francisco. 2010. Vol. 7609. Art. 760913. P. 1–9. doi: 10.1117/12.848060
2. Eggleton B.J., Luther-Davies B. Chalcogenide photonics // *Nature Photonics*. 2011. Vol. 5. P. 141–148. doi: 10.1038/nphoton.2011.309
3. Mortazavi B., Shojaei F., Azizi M., Rabczuk T., Zhuang X. As_2S_3 , As_2Se_3 and As_2Te_3 Nanosheets: Superstretchable Semiconductors with Anisotropic Carrier Mobilities and Optical Properties // *J. Mater. Chem. C*. 2020. Vol. 8 (7). P. 2400–2410.
4. Shiryaev V.S., Kosolapov A.F., Pryamikov A.D., Snopatin G.E., Churbanov M.F., Biriukov A.S., Kotereva T.V., Mishinov S.V., Alagashev G.K., Kolyadin A.N. Development of Technique for Preparation of As_2S_3 Glass Preforms for Hollow Core Microstructured Optical Fibers // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2014. Vol. 16 (9-10). P. 1020–1025.
5. Паничева Е.С. Использование халькогенидных стекол в качестве светочувствительного материала для голографических методов записи и хранения информации // *Наука настоящего и будущего : V науч.-практ. конф.*, 2017. СПб. : ЛЭТИ, 2017.
6. Youden K.E., Grevatt T., Eason R.W. Pulsed-laser deposition of Ga-La-S chalcogenide glass thin-film optical wave-guides // *Applied Physics Letters*. 1993. Vol. 12 (63). P. 1601–1603. doi: 10.1063/1.110730
7. Hu J.J., Musgraves J.D., Carlie N. Development of chip-scale chalcogenide glass based infrared chemical sensors // *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices*. 2011. Vol. 7945. Art. 79452C. p. 1–10. doi: 10.1117/12.871399
8. Richardson K., Petit L., Carlie N. Progress on the fabrication of on-chip, integrated chalcogenide glass Chg-based sensors // *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*. 2010. Vol. 19 (1). P. 75–99. doi: 10.1142/S0218863510005042
9. Takats V., Nemes P., Kokenyesi S. Surface patterning on amorphous chalcogenide nanomultilayers // *Optical Materials*. 2010. Vol. 32 (6). P. 677–679. doi: 10.1016/j.optmat.2009.08.018
10. Chern G.C., Lauks I. Spin coated amorphous chalcogenide films: Structural characterization // *Journal of Applied Physics*. 1984. Vol. 54 (5). Art. 2701. doi: 10.1063/1.332294
11. Andries A.M. et al. Photosensitive composites based on chalcogenide glasses and organic polymers // *ROMOPTO 2006: Eighth Conference on Optics*. SPIE, 2007. T. 6785. P. 169–177.
12. Burunkova J., Molnar S., Sitnikova V., Shaimadiyev D., Alkhalil G., Bohdan R., Bako J., Kolotaev F., Bonyar A., Kokenyesi S. Polymer–chalcogenide glass nanocomposites for amplitude–phase modulated optical relief recording // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30, is. 10. P. 9742–9750. doi: 10.1007/s10854-019-01309-w

References

1. Grillet C., Lee M.W., Gai X. Chalcogenide glass photonic crystals: progress and prospects // *Proceedings of SPIE*, San Francisco. 2010. Vol. 7609. Art. 760913. P. 1–9. doi: 10.1117/12.848060
2. Eggleton B.J., Luther-Davies B. Chalcogenide photonics // *Nature Photonics*. 2011. Vol. 5. P. 141–148. doi: 10.1038/nphoton.2011.309
3. Mortazavi B., Shojaei F., Azizi M., Rabczuk T., Zhuang X. As_2S_3 , As_2Se_3 and As_2Te_3 Nanosheets: Superstretchable Semiconductors with Anisotropic Carrier Mobilities and Optical Properties // *J. Mater. Chem. C*. 2020. Vol. 8 (7). P. 2400–2410.
4. Shiryaev V.S., Kosolapov A.F., Pryamikov A.D., Snopatin G.E., Churbanov M.F., Biriukov A.S., Kotereva T.V., Mishinov S.V., Alagashev G.K., Kolyadin A.N. Development of Technique

- for Preparation of As₂S₃ Glass Preforms for Hollow Core Microstructured Optical Fibers // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2014. Vol. 16 (9-10). P. 1020–1025.
5. Panicheva E.S. The use of chalcogenide glasses as a photosensitive material for holographic methods of recording and storing information; *V Scientific and practical Conference "Science of the present and the future"*, 2017.
 6. Youden K.E., Grevatt T., Eason R.W. Pulsed-laser deposition of Ga-La-S chalcogenide glass thin-film optical wave-guides // *Applied Physics Letters*. 1993. Vol. 12 (63). P. 1601–1603. doi: 10.1063/1.110730
 7. Hu J.J., Musgraves J.D., Carlie N. Development of chip-scale chalcogenide glass based infrared chemical sensors // *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices*. 2011. Vol. 7945. Art. 79452C. p. 1–10. doi: 10.1117/12.871399
 8. Richardson K., Petit L., Carlie N. Progress on the fabrication of on-chip, integrated chalcogenide glass Chg-based sensors // *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*. 2010. Vol. 19 (1). P. 75–99. doi: 10.1142/S0218863510005042
 9. Takats V., Nemes P., Kokenyesi S. Surface patterning on amorphous chalcogenide nanomultilayers // *Optical Materials*. 2010. Vol. 32 (6). P. 677–679. doi: 10.1016/j.optmat.2009.08.018
 10. Chern G.C., Lauks I. Spin coated amorphous chalcogenide films: Structural characterization // *Journal of Applied Physics*. 1984. Vol. 54 (5). Art. 2701. doi: 10.1063/1.332294
 11. Andries A.M. et al. Photosensitive composites based on chalcogenide glasses and organic polymers // *ROMOPTO 2006: Eighth Conference on Optics*. SPIE, 2007. T. 6785. P. 169–177.
 12. Burunkova J., Molnar S., Sitnikova V., Shaimadiyev D., Alkhalil G., Bohdan R., Bako J., Kolotaev F., Bonyar A., Kokenyesi S. Polymer–chalcogenide glass nanocomposites for amplitude–phase modulated optical relief recording // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30, is. 10. P. 9742–9750. doi: 10.1007/s10854-019-01309-w

Сведения об авторах:

Бурункова Юлия Эдуардовна – кандидат физико-математических наук, доцент Центра химической инженерии Национального исследовательского университета ИТМО (Санкт-Петербург, Россия). E-mail: burunj@list.ru

Исмаилов Рустам Тофигович – магистрант Центра химической инженерии Национального исследовательского университета ИТМО (Санкт-Петербург, Россия). E-mail: rustamism1995@gmail.com

Тарасов Валентин Евгеньевич – аспирант Центра химической инженерии Национального исследовательского университета ИТМО (Санкт-Петербург, Россия). E-mail: vetarasov@itmo.ru

Альхалил Джордж – аспирант Центра химической инженерии Национального исследовательского университета ИТМО (Санкт-Петербург, Россия). E-mail: dnalkhalil@itmo.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Burunkova Yulia E. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Center for Chemical Engineering of the National Research University ITMO (Saint Petersburg, Russia). E-mail: burunj@list.ru

Ismailov Rustam T. – master's student at the Center for Chemical Engineering of the National Research University ITMO (Saint Petersburg, Russia). E-mail: rustamism1995@gmail.com

Tarasov Valentin E. – graduate student of the Center for Chemical Engineering of the National Research University ITMO (Saint Petersburg, Russia). E-mail: vetarasov@itmo.ru

Alkhalil George – graduate student of the Center for Chemical Engineering of the National Research University ITMO (Saint Petersburg, Russia). E-mail: dnalkhalil@itmo.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 29.05.2023; принята к публикации 15.12.2023
The article was submitted 29.05.2023; accepted for publication 15.12.2023*

Original article

UDK 547.785 / 546.65

doi: 10.17223/24135542/32/5

Synthesis and research of new complex compounds of rare earth element nitrates with N-methylglycolurils

Alexey Nikolaevich Guslyakov¹, Yulia Dmitrievna Razgulyaeva²,
Pana Dauletovna Turebaeva³, Abdigali Abdimanapovich Bakibaev⁴,
Rakhmetulla Sharapidenovich Yerkasov⁵

^{1, 2, 4} Tomsk State University, Tomsk, Russia

^{3, 5} L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

¹ guslyakov.aleksej@bk.ru

² yuliya-razgulyaeva@rambler.ru

³ pana90@mail.ru

⁴ bakibaev@mail.ru

⁵ erkass@mail.ru

Abstract. A series of new complex compounds of nitrates of trivalent rare earth elements (lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium, terbium, dysprosium, erbium, ytterbium) with bicyclic bisureas – N-methylglycolurils (N-monomethylglycoluril, 2,4-N-dimethylglycoluril, 2,6-N-dimethylglycoluril, 2,4,6,8-N-tetramethylglycoluril) as ligands were obtained. IR spectroscopy showed that the rare earth elements (REE) ions are coordinated by two oxygen atoms of two N-methylglycoluril molecules, three bidentate nitrate anions, and water molecules. N-methylglycolurils realize bidentate, chelating, and bridging functions and tend to form binuclear complexes with rare earth elements. Mass spectrometry with an inductively coupled plasma of synthesized complexes was carried out, and the metal:ligand ratio was ~1:1, respectively. Powder X-ray diffraction allowed us to establish the structures of complex compounds of 2,4,6,8-N-tetramethylglycoluril with cerium, neodymium, terbium, and dysprosium nitrates. NMR spectroscopy of the obtained complexes was also performed in DMSO-*d*₆ to detect a complex particle in the solution. The resulting complexes are stable in air, however, they are sensitive to trace amounts of water in the solution and are prone to degradation into their original substances.

Keywords: methylglycoluril, rare-earth elements, complex compound, bicyclic bisurea, X-ray diffraction, IR

Acknowledgments: The study was carried out with the support of the Tomsk State University Development Program (Priority-2030).

For citation: Guslyakov A.N., Razgulyaeva Yu.D., Turebaeva P.D., Bakibaev A.A., Yerkasov R.Sh. Synthesis and research of new complex compounds of rare earth element nitrates with N-methylglycolurils. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 32, 62–4. doi: 10.17223/24135542/32/5

Научная статья

doi: 10.17223/24135542/32/5

Синтез и исследование новых комплексных соединений нитратов редкоземельных элементов с N-метилгликолурилами

Алексей Николаевич Гусяков¹, Юлия Дмитриевна Разгуляева², Пана Даулетовна Туребаева³, Абдигали Абдиманатович Бакибаев⁴, Рахметулла Шарапиденович Еркасов⁵

^{1, 2, 3, 4} *Томский государственный университет, Томск, Россия*

⁵ *Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

¹ *guslyakov.aleksej@bk.ru*

² *yuliya-razgulyaeva@rambler.ru*

³ *pana90@mail.ru*

⁴ *bakibaev@mail.ru*

⁵ *erkass@mail.ru*

Аннотация. Получен ряд новых комплексных соединений нитратов трехвалентных редкоземельных элементов (лантана, церия, празеодима, неодима, самария, тербия, диспрозия, эрбия, иттербия) с бициклическими бимочевинами – N-метилгликолурилами в качестве лигандов (N-монометилгликолурил, 2,4-N-диметилгликолурил, 2,6-N-диметилгликолурил, 2,4,6,8-N-тетраметилгликолурил). ИК-спектроскопия показала, что ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) координируются двумя атомами кислорода двух молекул N-метилгликолурила, трех бидентатных нитрат-анионов и молекулами воды. N-метилгликолурилы реализуют бидентатную, хелатирующую и мостиковую функции и склонны к образованию биядерных комплексов с редкоземельными элементами. Проведена масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой синтезированных комплексов, соотношение металл:лиганд составило ~ 1:1. Методом порошковой рентгеновской дифракции установлено строение комплексных соединений 2,4,6,8-N-тетраметилгликолурила с нитратами церия, неодима, тербия и диспрозия. ЯМР-спектроскопию полученных комплексов проводили в ДМСО-d₆ для обнаружения комплексной частицы в растворе. Образующиеся комплексы устойчивы на воздухе, однако чувствительны к следовым количествам воды в растворе и склонны к распаду до исходных веществ.

Ключевые слова: метилгликолурил, редкоземельные элементы, комплексное соединение, бициклическая бимочевина, рентгеноструктурный анализ, ИК

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Программы развития ТГУ («Приоритет-2030»).

Для цитирования: Гусяков А.Н., Разгуляева Ю.Д., Туребаева П.Д., Бакибаев А.А., Еркасов Р.Ш. Синтез и исследование новых комплексных соединений нитратов редкоземельных элементов с N-метилгликолурилами // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 62–74. doi: 10.17223/24135542/32/5

Introduction

Bicyclic bisureas, particularly glycolurils, due to the polyfunctionality of their structure, have found a wide range of applications in various spheres of human activity. Currently, there are several important substances and materials are manufactured based on glycoluril and its derivatives on an industrial scale, including medicines [1], crosslinking agents for the production of special-purpose polymers [2, 3], activators of peroxide compounds for bleaching [4], disinfectants [5, 6], independent explosives or their components [7, 8], etc.

However, the coordination compounds of bicyclic bisureas have not been practically studied. This is explained by the fact that only those compounds in which bicyclic bisurea has a set of valuable biological properties are of interest [9]. Additionally, structural N-methyl homologues of glycoluril lack specific biological activity, further limiting the research focus in this area.

Among the ligands containing the glycoluril fragment, 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione, also known as mebikar (Mb) (Fig. 1e) ($C_8H_{14}N_4O_2$), has been extensively studied. The particular interest in mebikar is primarily due to its valuable physiological properties [10–13].

Previously, A. Y. Tsvadze and his colleagues reported a number of complex compounds based on mebikar, including $[Co(Mb)_2(H_2O)_2Br_2] \cdot 2H_2O$, $[Ni(Mb)_2(H_2O)_2Br_2]$, $[NiMb(H_2O)_4](NO_3)_2$, and $[Cu_2(Mb)_3Br_4] \cdot 2H_2O$, $CdCl_2 \cdot Mb \cdot 3H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2Mb \cdot H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 2Mb \cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot Mb \cdot 4H_2O$, $CdX_2 \cdot Mb$ ($X = Br, I, N, C, S$), $Cd(NO_3)_2 \cdot 1.5Mb \cdot H_2O$, $ZnCl_2 \cdot Mb$, $ZnI_2 \cdot Mb$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 2Mb$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 0.5Mb$, $[Li_2(Mb)_2(H_2O)_4]Br_2$ [14, 15]. These compounds were characterized by elemental analysis, IR and RAMAN spectroscopy, and in some cases, X-ray diffraction. The studies showed that Mb is coordinated to the metals through oxygen atoms of urea fragments, which was confirmed by a decrease in the frequency of oscillation of amide-I and an increase in the frequency of deformation vibrations of methylamine groups. Later, E. E. Natreba obtained and characterized complexes with mebicar composition: $[MnMb(NO_3)_2]_2$, $[SmMb(H_2O)_2(NO_3)_3]_2$, $[GdMb(H_2O)(NO_3)_3]_2 \cdot H_2O$, $[Eu(Mb)_2(NO_3)_3]_2$, $[PrmB(H_2O)_2(NO_3)_3]_2$ using data from elemental analysis, IR spectroscopy, X-ray diffraction [16–20].

However, there is no information in the literature about the existence of complex compounds of other N-methylglycolurils such as N-monomethylglycoluril ($C_5H_8N_4O_2$, 2-methyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione, MeGl) (Fig. 1b), 2,4-N-dimethylglycoluril (2,4-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione, $C_6H_{10}N_4O_2$, 2,4-Me₂Gl) (Fig. 1c), 2,6-N-dimethylglycoluril (2,6-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione, $C_6H_{10}N_4O_2$, 2,6-Me₂Gl) (Fig. 1d), as well as their coordinating ability with nitrates of rare earth elements.

Due to the non-planar spatial structure of N-methylglycolurils in the form of a half-open book, they can act as bidentate ligands with a bridging function.

N-methylglycolurils display ambidentate ligand behavior, acting as a rigid Lewis base. This characteristic provides motivation to investigate their complexing properties, which allows us to get a complete understanding of the chemistry of the interaction of bicyclic bisureas with lanthanide ions, and to find out the denticity of ligands.

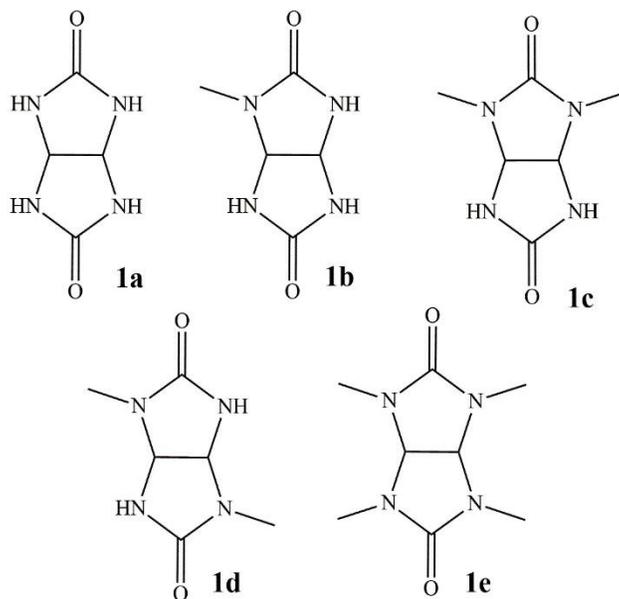


Fig. 1. Structural formulas of glycoluryl (1a), monomethylglycoluryl (1b), 2,4-dimethylglycoluryl (1c), 2,6-dimethylglycoluryl (1d), mebicar (1e)

Rare earth metal salts and their complex compounds are used as effective catalysts for dienes polymerization and copolymerization. 2-Ethylhexyl neodymium phosphate is used for the polymerization of isoprene [21].

In connection with the above, this work aims to synthesize and determine the structure of previously unknown complex compounds of rare earth element nitrates with N-methylglycoluryl and water molecules.

Materials and methods

Crystallohydrates of REE nitrates were obtained by the method [22]. Suspension of oxides (PrO_2 , Nd_2O_3 , SmO , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3) or lanthanum carbonate ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$) introduced into nitric acid, heated to dissolution, evaporated the solution to a syrupy state, and the crystals are formed by cooling. The crystals were filtered using a Buchner funnel and then dissolved in distilled water for recrystallization. Recrystallization was carried out twice, resulting in newly obtained crystals which were filtered and dried in air.

N-monomethylglycoluryl (MeGl) was obtained by condensation of 4,5-dihydroxyimidazolidinone-2 with methyl urea pH=1-2 at 90°C with a yield of 36.3% [23]. The NMR ^1H spectra (DMSO- d_6 , TMS) δ showed the following signals, ppm: 2.60 3H (c, CH_3), 5.14 1H (d, CH), 5.19 1H (d, CH), 7.20 1H (c, NH), 7.30 2H (c, NH). The NMR ^{13}C spectra (DMSO- d_6 , TMS) δ showed signals at ppm: CH_3^- , C-H, and C=O 27.56 ppm, 62.54 and 69.89 ppm, 159.75 and 161.79 ppm, respectively.

2,4-N-dimethylglycoluryl (2,4-Me $_2$ Gl) was obtained by condensation of 4,5-dihydroxyimidazolidinone-2 with dimethyl urea pH=1-2 at 90°C with a yield of

46.8% [24]. The NMR ¹H spectra (DMSO-d₆, TMS) δ showed signals at ppm: 2.64 6H (c, CH₃), 5.12 2H (c, CH), 7.54 2H (c, NH). The NMR ¹³C spectra (DMSO-d₆, TMS) δ showed signals at ppm: CH₃-, C-H, and C=O 28.22 ppm, 76.67 ppm, and 158.22 and 160.20 ppm, respectively.

2,6-N-dimethylglycoluril (2,6-Me₂Gl) was obtained by condensation of methyl urea with glyoxal pH=1-2 at 90°C with a yield of 44%. NMR ¹H spectra (DMSO-d₆, TMS) δ showed signals at ppm: 2.78 6H (c, CH₃), 5.17 1H (d, CH), 5.19 1H (d, CH), 7.40 2H (c, NH) (cis isomer); 2.61 6H (c, CH₃), 5.10 2H (c, CH), 7.56 2H (c, NH) (trans-isomer), whereas NMR ¹³C spectra (DMSO-d₆, TMS) δ, showed signals at ppm: CH₃-, C-H and C=O cis isomers (26.69 ppm; 60.63 and 75.63 ppm; 160.19 ppm, respectively) and trans-isomers (27.44 ppm, 67.37 ppm, and 159.61 ppm) [24].

2,4,6,8-N-tetramethylglycoluril (Mb) was obtained by condensation of dimethyl urea with glyoxal pH=1-2 at 90°C with a yield of 57.3%. The product was identified by the melting temperature (T_{pl} = 226-228°C). The NMR ¹H spectra (DMSO-d₆, TMS) δ showed peaks at ppm: 2.82 12H (s, CH₃), 5.06 2H (s, CH). And the NMR ¹³C spectra (DMSO-d₆, TMS) δ showed signals at ppm: CH₃-, C-H, and C=O 30.44 ppm, 71.92 ppm, and 159.05 ppm, respectively. The data obtained are consistent with the literature [25].

The IR spectra of the initial substances and the obtained complexes were recorded using a Nicolet 6700 IR Fourier spectrometer with the prefix NPVO on a diamond crystal with a resolution of 4 cm⁻¹, 64 scans, a range of 350-4500 cm⁻¹.

Powder X-ray diffraction (XRD) analysis was performed on an XRD-7000 X-ray diffractometer (Shimatdzu, Japan) with CuKα radiation, λ = 1.54073 Å, range 3-50 2θ, measurement speed 3°/min.

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was performed on a Nexion 300 Series ICP Ms device.

NMR analysis was performed using a Bruker AVANCE 400 III HD NMR spectrometer (Bruker, Billerica, MA, USA). One-dimensional spectra were taken on the nuclei of atoms ¹H (frequency 400.17 MHz) and ¹³C (frequency 100.63 MHz) to confirm the structure. DMSO-d₆ was used as a solvent.

Results and discussion

The general method of synthesis of complex compounds I-XXXIV

A sample of nitrate hexahydrate of the corresponding rare earth element (0.8 mmol) was dissolved in a glass containing 5 mL of acetone. Then, a portion of the corresponding N-methylglycoluril (0.001 mol) was added and mixture was stirred on a magnetic stirrer for 10 minutes. The resulting solution was filtered, the glass was covered, and left for a day for the precipitate to settle. The resulting precipitates were filtered out, washed three times with 5 ml portions of acetone, and dried in air. The yields (based on ligand) are presented in Tables 1-4. The I-XXXIX complexes are stable in air, limitedly soluble in most organic solvents, and decompose into original substances in water, DMSO, and alcohol. In solution, the synthesized complexes are sensitive to the presence of trace amounts of water.

Table 1

Characteristic data for complexes I – IX with monomethylglycoluryl

№	Metal	CC Output %	MeGl				ICP-MS REE/MeGl
			O=C<, cm ⁻¹				
			Urea, 1 743 cm ⁻¹	Δ, cm ⁻¹	MeUrea, 1 685 cm ⁻¹	Δ, cm ⁻¹	
I	La	29	1 701	42	1 671	14	0.97:1
II	Ce	30	1 698	45	1 668	17	0.89:1
III	Pr	25	1 688	55	1 652	33	0.94:1
IV	Nd	27	1 687	56	1 651	34	0.93:1
V	Sm	26	1 689	54	1 646	39	0.95:1
VI	Tb	23	1 700	43	1 650	35	0.99:1
VII	Dy	16	1 685	58	1 656	29	0.92:1
VIII	Er	24	1 670	73	1 646	39	0.91:1
IX	Yb	20	1 618	25	1 673	12	0.90:1

In the IR spectra of synthesized complexes I-IX, in comparison with MeGl, there is a shift of the absorption bands corresponding to the valence vibrations of both carbonyl groups (O=C<) to the long-wavelength region, which indicates the coordination of MeGl molecules through the oxygen atoms of urea fragments. Additionally, wide absorption bands ν_{s+as} (HOH) 3550-3300 cm⁻¹ and groups of absorption bands of MeGl rings are observed in the spectrum.

ICP-MS of the synthesized complexes revealed the content of the rare earth element in the samples, tables 1-4 present the molar ratios of the rare earth metal to the ligand. The data obtained are consistent with the literature reports indicating that the ratio of mebikar to rare earth metal is 1:1 [17-21].

Table 2

Characteristic data for X – XVIII complexes with 2,4-dimethylglycoluryl

№	Metal	CC Output %	2,4-Me ₂ Gl				ICP-MS REE/2,4- Me ₂ Gl
			O=C<, cm ⁻¹				
			Urea 1 735	Δ, cm ⁻¹	Me ₂ Urea 1 710	Δ, cm ⁻¹	
X	La	55	1 672	63	1 640	70	0.92:1
XI	Ce	53	1 678	57	1 648	62	0.96:1
XII	Pr	50	1 673	62	1 649	61	0.98:1
XIII	Nd	60	1 679	56	1 648	62	0.91:1
XIV	Sm	58	1 679	56	1 650	60	0.97:1
XV	Tb	49	1 671	64	1 641	69	0.96:1
XVI	Dy	51	1 679	56	1 649	61	0.97:1
XVII	Er	56	1 680	55	1 650	60	0.94:1
XVIII	Yb	48	1 669	66	1 650	60	0.95:1

According to the results of IR spectroscopy, the absorption bands corresponding to the valence vibrations of the carbonyl groups of both urea fragments (C=O<) are shifted to the long-wavelength region, which indicates the coordination of 2,4-Me₂Gl molecules through oxygen atoms. There are also absorption bands ν_{s+as} (HOH) 3550-3300 cm⁻¹, and a set of absorption bands of 2,4-N-dimethylglycoluryl rings.

Table 3

Characteristic data for complexes XIX – XXVII with 2,6-dimethylglycoluryl

№	Metal	CC Output %	2,6-Me ₂ Gl		ICP-MS REE/2,6-Me ₂ Gl
			O=C<, cm ⁻¹		
			MeUrea 1 694	Δ, cm ⁻¹	
XIX	La	45	1 679	15	0.96:1
XX	Ce	43	1 682	12	0.97:1
XXI	Pr	40	1 672	22	0.98:1
XXII	Nd	50	1 682	12	0.96:1
XXIII	Sm	44	1 668	26	0.91:1
XXIV	Tb	42	1 667	27	0.90:1
XXV	Dy	37	1 666	28	0.89:1
XXVI	Er	50	1 662	32	0.92:1
XXVII	Yb	41	1 681	13	0.94:1

In the IR spectra of the synthesized complex compounds, a shift of the absorption bands corresponding to the valence vibrations of carbonyl groups (O=C<) to the long-wavelength region was observed. The observed experimental effect indicates the coordination of rare-earth element atoms through oxygen atoms of carbonyl groups of 2,6-Me₂Gl methyl-urea fragments. Broad absorption bands of ν_{s+as} (HOH) in the region of 3550-3300 cm⁻¹ and groups of absorption bands of 2,6-Me₂Gl rings were also detected in the spectra.

Table 4

Characteristic data for complexes XXVIII–XXXVI with mebikar

№	Metal	CC Output %	Mb		ICP-MS REE/Mb
			O=C<, cm ⁻¹		
			Me ₂ Urea 1 703	Δ, cm ⁻¹	
XXVIII	La	40	1 673	30	0.93:1
XXIX	Ce	52	1 662	41	0.97:1
XXX	Pr	50	1 663	40	0.98:1
XXXI	Nd	51	1 663	40	0.95:1
XXXII	Sm	70	1 658	45	0.97:1
XXXIII	Tb	55	1 653	50	0.96:1
XXXIV	Dy	46	1 654	49	0.95:1
XXXV	Er	71	1 654	49	0.97:1
XXXVI	Yb	55	1 655	48	0.93:1

In the IR spectra of the synthesized XXVIII–XXXVI complexes, there is a shift of 30-50 cm⁻¹ into the long-wavelength region of the absorption band, relative to the mebikar, corresponding to valence vibrations (C=O<). This shift indicates the coordination of mebikar molecules with rare-earth metal ions through oxygen atoms. In addition, absorption bands ν_{s+as} (HOH) of water and a set of absorption bands of Mb rings were observed.

For all the obtained complex compounds in the IR spectra, a decrease in the symmetry of the nitrate anion was detected, so the free nitrate ion, as a planar ion

(point group D_{3h}) in the IR spectra, manifests itself in the form of characteristic vibrational frequencies: asymmetric doubly degenerate valence vibrations $\nu_e(\text{NO})$, symmetric valence vibrations $\nu_s(\text{NO})$, and two frequencies of deformation vibrations $\delta(\text{NO}_3)$. For coordination compounds, a decrease in the symmetry of the nitrate anion coordinated by the bidentate-chelate type to C_s and C_{2v} is observed [26]. The detection of a set of absorption bands in the IR spectra at 1530, 1252, 1051, 832 cm^{-1} speaks in favor of the formation of complex compounds. This circumstance testifies to the coordination of atoms of rare earth elements with nitrate ions through oxygen atoms according to the bidentate-chelate type.

Powder X-ray diffraction analysis of the synthesized complex compounds of mebikar with lanthanum, cerium, neodymium, terbium, dysprosium, erbium, and ytterbium (samples XXVIII-XXIX, XXXI, XXXIII-XXXVI, respectively), allowed the determination of their crystal structure and parameters of the elementary cells. This was achieved by comparing the diffractograms of the studied samples with the diffractograms available in the CCDC database. Complex compounds were used as comparison samples: praseodymium with mebikar, PrMb, CCDC No. 1435137; samaria with mebikar, SmMb, CCDC No. 1451436; europia with mebikar, EuMb, CCDC No. 1451437; gadolinium with mebikar, GdMb CCDC No. 1450653.

For complex compounds of mebikar with cerium and neodymium (XXIX and XXXI, respectively), there was a complete correspondence of the diffraction patterns of the powder diffraction of the tested samples with the one calculated based on the structural model of the sample comparing the complex compound of praseodymium nitrate with the mebikar CCDC No. 1435137 (Fig. 2). Table 5 shows the structural data of the studied compounds and the sample comparisons. Figure 3 shows the structure of the complex compound of mebikar with neodymium nitrate.

Table 5

Parameters of crystal lattices, synthesized complexes XXIX and XXXI and the PrMb comparison sample

Compound	Comparison sample PrMb	Sample NdMb (XXXI)	Sample CeMb (XXIX)
Unit Cell Parameters			
a, Å	9.8967	9.8923	9.9028
b, Å	10.3689	10.3397	10.3995
c, Å	11.0018	10.9857	11.0262
α , °	74.650	74.520	74.780
β , °	68.064	67.984	68.151
γ , °	67.257	67.335	67.117
Spatial group	P	P	P
Syngony	triclinic	triclinic	triclinic

Based on the XRD data, it is possible to judge the identity of their crystal structures. Furthermore, based on the literature data²⁰, it can be concluded that the synthesized compounds XXIX and XXXI are centrosymmetric binuclear complexes of neodymium and cerium cations with two mebikar molecules (connected

by the center of symmetry), bidentate nitrate anions and two water molecules. The general formula of these complexes is $[M(C_8H_{14}N_4O_2)(H_2O)_2(NO_3)_3]_2$, where M represents Ce, Pr, or Nd. The decrease in the parameters of the crystal lattice is associated with a natural decrease in the radii of cations in a number of rare earth metals due to lanthanide compression.

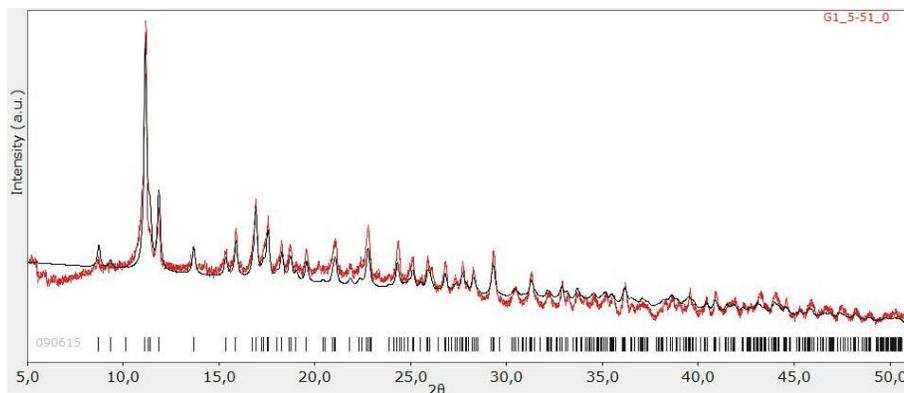


Fig. 2. Diffractogram of the comparison sample PrMb (black); Complex XXXI NdMb (red)

For complex compounds of mebikar with terbium and dysprosium (XXXIII and XXXIV, respectively), a complete correspondence of the diffraction patterns of the powder diffraction of the tested samples was observed with that calculated based on the structural model of the sample comparing the complex compound of gadolinium nitrate with mebikar CCDC No. 1450653.

Table 6

Parameters of crystal lattices, synthesized complexes XXXIII and XXXIV, and the GdMb comparison sample

Compound	Comparison sample GdMb	Sample TbMb (XXXIII)	Sample DyMb (XXXIV)
Unit Cell Parameters			
a, Å	10.3861	10.3523	10.3236
b, Å	10.8047	10.7834	10.7495
c, Å	21.2707	21.2502	21.2364
β , °	128.413	128.324	128.256
Spatial group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Syngony	monoclinic	monoclinic	monoclinic

From the information provided, it appears that Table 6 shows the characteristics of the elementary cells of the synthesized complexes XXXIII and XXXIV and the comparison sample. Comparative analysis of diffractograms of the comparison sample and mebikar complexes with terbium and dysprosium nitrates suggests the identity of their crystal structures. According to literature data¹⁸, it can be concluded that the synthesized compounds are centrosymmetric binuclear complexes of terbium and dysprosium cations with two mebikar molecules (connected by a center of symmetry), bidentate nitrate anions, and two water molecules. The

general formula of these complexes is $[M(C_8H_{14}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_3]_2 \cdot H_2O$, where M represents Gd, Tb, or Dy.

A change in the structure of complex mebikar compounds in a number of rare-earth elements, such as an increase in their symmetry, and a decrease in the parameters of the crystal lattice, may be associated with a decrease in the radius of trivalent REE cations.

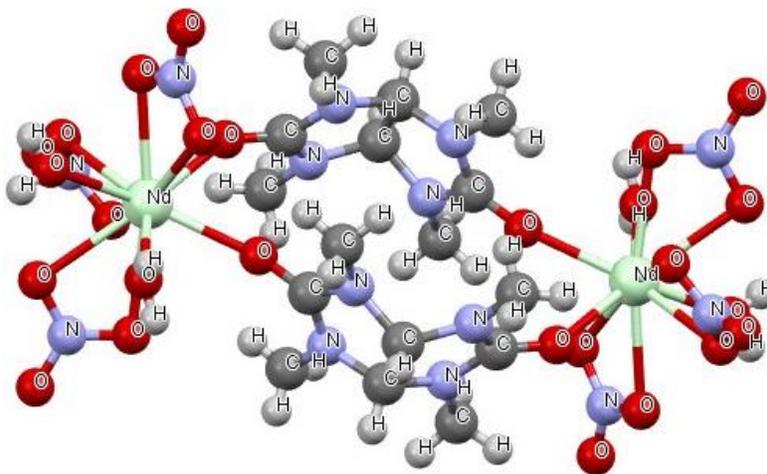


Fig. 3. Structure of the synthesized complex of neodymium nitrate with mebikar

Powder X-ray diffraction was also carried out for complex compounds of lanthanum, erbium and ytterbium with mebikar, however, the diffractograms obtained did not coincide with the diffractograms of compounds already described in the literature, which indicates their different structure from the complexes already described.

Conclusions

As a result of this work, 32 new complex compounds of N-methylglycolurils (N-monomethylglycoluryl, 2,4-N-dimethylglycoluryl, 2,6-N-dimethylglycoluryl, 2,4,6,8-N-tetramethylglycoluryl) were synthesized with hydrates of nitrates of trivalent rare earth elements (lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium, terbium, dysprosium, erbium, ytterbium). The results of IR spectroscopy indicate that the methylglycolurils in these complexes can act as bidentate, chelating, and bridging ligands, coordinating through carbonyl groups of urea fragments. The crystal structures were proved, and the parameters of the elementary cells of complex compounds of mebikar with cerium, neodymium, terbium, and dysprosium were determined. The ratio of metal and ligand in the complexes is ~1:1, respectively. It is established that the obtained complexes are unstable in solution and disintegrate into initial substances.

The study was carried out with the support of the Tomsk State University Development Program (Priority-2030).

References

1. Gosudarstvennyi reestr lekarstvennykh sredstv [state Register of medicines of Russia]. Accessed May 5, 2023. https://grls.rosminzdrav.ru/Grls_View_v2.aspx?routingGuid=513de8bf-aaad-4ad6-87bd-7fc7258531e1&t
2. Jacobs W., Foster D., Sansur S., Lees R. Durable glossy, matte and wrinkle finish powder coatings crosslinked with tetramethoxymethyl glycoluril. *Prog Org Coat.* 1996;29(1):127–138. doi:10.1016/S0300-9440(96)00643-1
3. Heraeus Epurio Crosslinkers. *UltraPureElectronicChemicals*. Accessed May 5, 2023. https://www.heraeus.com/en/hep/products_hep/ultra_pure_chemicals/crosslinkers/crosslinkers.html
4. Moore RG. *Environmentally preferred antimicrobial compositions*. Published online July 11, 2017. Accessed May 5, 2023. <https://patents.google.com/patent/US9701931B2/en>
5. Beilfuss WD, Krull ID, Gradtke RD, Steinhauer K. *Use of formaldehyde and formaldehyde-releasing compounds in a composition for controlling mycobacteria*. Published online July 12, 2006. Accessed May 5, 2023. <https://patents.google.com/patent/EP1679360A1/de?oq=EP1679360A1>
6. Beilfuss W, Krull I, Gradtke R, Steinhauer K. *Use of formaldehyde and formaldehyde-releasing compounds in a composition for controlling mycobacteria*. Published online June 29, 2006. Accessed May 5, 2023. <https://patents.google.com/patent/US20060142291A1/en?oq=6.Pat.+DE102004059041A1+>
7. Cui K, Xu G, Xu Z, et al. Synthesis and Characterization of a Thermally and Hydrolytically Stable Energetic Material based on N-Nitrourea. *Propellants Explos Pyrotech.* 2014; 39(5):662–669. doi:10.1002/prep.201300100
8. Zharkov M, Kuchurov I, Fomenkov I, Zlotin S, Tartakovskiy V. Nitration of glycoluril derivatives in liquid carbon dioxide. *Mendeleev Commun.* 2015; 1(25):15–16. doi:10.1016/j.mencom.2015.01.004
9. Salkeyeva L, Shibayeva A, Bakibaev A, et al. Synthesis of some multifunctional derivatives glycoluril which are convenient synthons for the preparative production of new azoheterocycles. *Chem Bull Kazakh Natl Univ.* 2013; 70(2):86–90. doi:10.15328/chemb_2013_286-90
10. Karimov U. Klinika i terapiya trevozhno-fobicheskikh nevroticheskikh rasstroistv u bol'nykh shizofreniei s yavleniyami gospitalizma. [Clinic and therapy of anxiety-phobic neurotic disorders in patients with schizophrenia with hospitalization phenomena]. *Sotsialnaya Klin Psikiatriya.* 2007; 17(4):9–16.
11. Mannanov AM, Shakhbiddinov TT, Khaitov KN. Adaptol v kompleksnoi terapii psoriaza u detei. [Adaptol in the complex therapy of psoriasis in children]. *Pediatr Zhurnal Im G N Speranskogo.* 2010; 89(6):127–130.
12. Mkrtchyan V, Orlov V, Kozhokova L. Vozmozhnosti primeneniya adaptola v klinicheskoi praktike. [Possibilities of using adaptol in clinical practice]. *Kardiologiya Serdechno-Sosud Khirurgiya.* 2012; 5(6):27–32.
13. Shilina N, Statsenko M, Sporova O, Lempert B. Efficacy of Adaptol and the possibility of its differential use in patients with anxiety disorders after myocardial infarction. *Ter Arkh.* 2013; 85(9):29–34.
14. Tsivadze A, Ivanova I, Kireeva I. Koordinatsionnye soedineniya SoII, NiII, CuII s 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetraazobitsiklo[3,3,0]oktandionom-3,7 (Mebikarom). [Coordination compounds with II, NiII, CuII with 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazobicyclo[3,3,0]octanedione-3,7 (Mebicar)]. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii.* 1986; 31(7):1780–1788.
15. Tsivadze A, Ivanova I, Kireeva I. Kolebatel'nye spektry i stroenie koordinatsionnykh soedinenii Sd Zn Ca CuII s 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetraazobitsiklo[3,3,0]oktandionom-3,7. [Vibrational spectra and structure of Cd Zn Ca CuII coordination compounds with 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazobicyclo[3,3,0]octanedione-3,7]. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii.* 1987;32(8):1876–1887.

16. Ntreba E, Shabanova S, Velikozhona A, Somov N. New Binuclear Complex of Bis(2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-Tetraazabicyclo(3.3.0)octane-3,7-Dione-O,O')-Diaqua-Tetrakis(nitrato-O,O')-Dimanganese(II) Monohydrate: Synthesis and Crystal Structure. *Russ J Inorg Chem.* 2016;61:1414-1418. doi:10.1134/S0036023616110140
17. Ntreba E, Sarnit E, Shabanov S, Velikozhon A, Somov N. New binuclear bis(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazobicyclo(3.3.0)octane-3,7-dione-O,O')-tetraaqua-hexakis(nitrato-O,O')-disamarium(III) complex: Synthesis and crystal structure. *Russ J Inorg Chem.* 2017;62:654-658. doi:10.1134/S0036023617050175
18. Ntreba E, Somov N. Crystal structure of a new binuclear complex of bis(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo(3.3.0)octane -3,7-dione-O, O')-diaqua-hexakis(nitrato-O,O')-digadolinium(III) monohydrate. *J Struct Chem.* 2017;58:838-842. doi:10.1134/S0022476617040321
19. Ntreba E, Sarnit EA, Shabanov SV, Velikozhon AA, Somov N. Kristallicheskaya struktura novogo biyadernogo kompleksa bis(2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetraazabitsiklo[3.3.0]oktan-3,7-dion-o,o')-tetraakva-geksakis(nitrato-o,o')-dievropiya(III). [Crystal structure of a new binuclear complex bis (2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane -3,7-dione-O, O')-diaqua-hexakis(nitrato-O,O')-dieuropium (III)]. *J Struct Chem.* 2016;57:792-797. doi:10.15372/JSC20160418
20. Ntreba E, Shabanov S, Velikozhon A, Somov N. The novel dinuclear complex tetraaqua-hexakis(nitrato-O,O')bis(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione-O,O')dipraseodymium(III): Synthesis and crystal structure. *Russ J Coord Chem.* 2016;42:367-371. doi:10.1134/S1070328416060051
21. Bubnova V, Bodrova V, Dyachkova E, Drozdov B, Vasilyev V. Polimerizatsii izoprena s katalizatorami na osnove 2-etilgeksilfosfata neodima. [Polymerization of isoprene with catalysts based on 2-ethylhexyl phosphate of neodmium]. *Kauchuk Rezina.* 2014;(1). Accessed May 5, 2023. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21427506>
22. Batyreva V, Kozik V, Serebrennikov V, Yakunina G, eds. *Sintezy Soedinenii Redkozemel'nykh Elementov. Chast' I. [Synthesis of Compounds of Rare Earth Elements. Part I].* Izdatel'stvo Tomskogo universiteta; 1983. <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000083781>
23. Panshina S, Kushcherbaeva V. Issledovanie i identifikatsiya metilproizvodnykh glikolurilov $\{^1\text{H} \text{ i } ^{13}\text{S}\}$ YaMR-spektroskopiei. [Investigation and identification of methyl derivatives of glycolurils by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy]. *Chemistry and chemical technology in the 21st century: materials of the XIX International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists named after Professor L.P. Kulev.* 2018. P. 218-219. Accessed May 5, 2023. <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/49690>
24. Panshina S, Bakibaev A, Ponomarenko O, Malkov V, Kotelnikov O, Tashenov AK. Study of glycoluril and its derivatives by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series* 2020. Vol. 3. P. 21-37. doi:10.31489/2020Ch3/21-37
25. Panshina S, Ponomarenko O, Bakibaev A, Malkov V. New Synthesis of 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione Using Etidronic Acid as a "Green" Catalyst. *Russ J Org Chem.* 2020;56:2067-2073. doi:10.1134/S1070428020120039
26. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* 4th ed. Wiley; 1986.

Information about the authors:

Guslyakov Alexey N. – Postgraduate Student of the first year of study, Junior Researcher, Center for Research in the Field of Materials and Technologies, Chemical Faculty, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: guslyakov.aleksey@bk.ru

Razgulyaeva Yulia D. – Master Degree, Junior Researcher, Laboratory for Comprehensive Analysis of Big Bioimage Data, Chemical Faculty, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: yuliya-razgulyaeva@rambler.ru

Turebaeva Pana D. – 3rd year Doctoral Student of the L.N. Gumilyov Eurasian National University (Astana, Kazakhstan). E-mail: pana90@mail.ru

Bakibaev Abdigali A. – Doctor of Chemistry, Professor of the Department of Organic Chemistry, Leading Researcher Laboratory of Organic Synthesis, Chemical Faculty, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: bakibaev@mail.ru

Yerkasov Rakhmetulla Sh. – Doctor of Chemistry, Professor of the Department of Chemistry of the L.N. Gumilyov Eurasian National University (Astana, Kazakhstan). E-mail: erkass@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Сведения об авторах:

Гусляков Алексей Николаевич – аспирант, младший научный сотрудник Центра исследований в области материалов и технологий химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: guslykov.aleksej@bk.ru

Разгуляева Юлия Дмитриевна – младший научный сотрудник лаборатории комплексного анализа больших данных биоизображений химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: yuliya-razgulyaeva@rambler.ru

Туребаева Пана Даулетовна – докторант Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева (Астана, Казахстан). E-mail: pana90@mail.ru

Бакибаев Абдигали Абдиманович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, ведущий научный сотрудник лаборатории органического синтеза химического факультета Томского государственного университета (ул. Ленина, 36, Томск, Россия, 634050). E-mail: bakibaev@mail.ru

Еркасов Рахметулла Шарапиденович – доктор химических наук, профессор кафедры химии Евразийского национального университета. Л.Н. Гумилева (ул. Сатпаева, 2, г. Астана, Казахстан, 010000). E-mail: erkass@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*The article was submitted 27.07.2023; accepted for publication 15.12.2023
Статья поступила в редакцию 27.07.2023; принята к публикации 15.12.2023*

Научная статья

УДК 544.016.5, 539.183.5

doi: 10.17223/24135542/32/6

Об одной гипотезе Д.И. Менделеева

Игорь Павлович Попов

*Курганский государственный университет, Курган, Россия,
uralakademia@kurganstalmost.ru*

Аннотация. Установлено, что если электрон и позитрон не имеют размеров, то их аннигиляция невозможна из энергетических соображений и в силу необходимости соблюдения закона сохранения момента импульса. Аннигиляция позитрония невозможна по той же причине, по которой невозможна аннигиляция водорода. Позитроний следует рассматривать как возбужденное состояние ньютония. При сближении частиц излучаются гамма-фотоны и образуется устойчивая структура, что является аргументом в пользу гипотезы Д.И. Менделеева о существовании ньютония. В этой гипотетической структуре электрон и позитрон имеют одинаково направленные спины (для компенсации соответствующих магнитных моментов за счет противоположности зарядов), что наряду с отсутствием орбитального магнитного момента (тоже из-за противоположности зарядов) и ее существенно малых размеров делает обнаружение этой структуры крайне затруднительным, но не невозможным. При воздействии на такую структуру фотоном с высокой энергией она разрушается, электрон и позитрон освобождаются друг от друга и регистрируются приборами. Данный механизм представляется существенно менее мистическим, чем возникновение корпускулярных частиц из ничего (пусть даже из поля). Электрон и позитрон не исчезают в никуда и не возникают из ничего, они «упаковываются» в атом (ньютоний) и «распаковываются» из него. Это главная рациональная идея, основанная на гипотезе Д.И. Менделеева. Существование такой гипотетической структуры позволило бы значительно рациональнее подойти к рассмотрению многих явлений, в том числе поляризации вакуума, – явления вполне реального, но которое объясняется (не от хорошей жизни) виртуальными (воображаемыми) процессами.

Ключевые слова: ньютоний, позитроний, электрон, позитрон, момент импульса

Для цитирования: Попов И.П. Об одной гипотезе Д.И. Менделеева // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 75–86. doi: 10.17223/24135542/32/6

About one hypothesis of D.I. Mendeleev

Igor P. Popov

^{1, 2, 3, 4} Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

¹ pyshkinlexeylexeich@gmail.com

² khamitovem@gmail.com

³ chemorg@anrb.ru

⁴ ivanov_sp@anrb.ru

Abstract. It has been established that if an electron and a positron do not have dimensions, then their annihilation is impossible due to energy considerations and due to the need to comply with the law of conservation of angular momentum. Positronium annihilation is impossible for the same reason that hydrogen annihilation is impossible. Positronium should be considered as an excited state of Newtonium. When particles approach each other, gamma photons are emitted and a stable structure is formed, which is an argument in favor of D.I. Mendeleev about the existence of newtonium. In this hypothetical structure, the electron and positron have the same spins (to compensate for the corresponding magnetic moments due to the opposite charges), which, along with the absence of an orbital magnetic moment (also due to the opposite charges) and its significantly small size, makes the detection of this structure extremely difficult, but not impossible. When this structure is exposed to a high-energy photon, it is destroyed, the electron and positron are released from each other and are recorded by devices. Such a mechanism seems to be much less mystical than the emergence of corpuscular particles from nothing (even from a field). An electron and a positron do not disappear into nowhere and do not arise from nothing, they are “packed” into an atom (newtonium) and “unpacked” from it. This is the main rational idea based on the hypothesis of D.I. Mendeleev. The existence of this hypothetical structure would allow a much more rational approach to the consideration of many phenomena, including vacuum polarization - a completely real phenomenon, but which is explained (not from a good life) by virtual (imaginary, not really existing) processes.

Keywords: newtonium, positronium, electron, positron, angular momentum

For citation: Popov, I.P. About one hypothesis of D.I. Mendeleev. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 32, 75–86. doi: 10.17223/24135542/32/6

Введение

Гипотеза Д.И. Менделеева, о которой идет речь, заключается в возможности существования ньютония – *стабильного* инертного химического элемента, несопоставимо более легкого, чем водород («Никогда мне в голову не приходило, что именно водородом должен начинаться ряд элементов») [1]. При этом другая часть гипотезы – о том, что ньютоний выступает в виде «газа, могущего представлять эфир», – в настоящей работе не рассматривается.

Имеется четыре обстоятельства, инициирующих обращение к этой гипотезе.

Первое – считается, что электрон и позитрон не имеют размеров, или, другими словами, их радиус равен нулю [2].

Второе – при аннигиляции электрона и позитрона выделяется энергия

$$E_\gamma = 2m_e c^2 \quad (1)$$

в виде излученных гамма-квантов. Здесь m_e – масса электрона, c – скорость света.

С учетом первого обстоятельства работа, совершаемая полем при движении электрона и позитрона с произвольной дистанции между ними l до соединения, равна

$$A = -\int_l^0 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} dr = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Big|_l^0 = \infty, \quad (2)$$

где ϵ_0 – постоянная электрическая, r – расстояние, e – заряд электрона.

Это не меньше, чем энергия Большого взрыва (Big Bang), и, во всяком случае, значительно больше, чем (1).

Из этого необходимо следует, что при названных обстоятельствах аннигиляции не происходит (более того, не может произойти), и после излучения гамма-квантов электрон и позитрон образуют структуру, подобную позитронию, но существенно меньшего размера и значительно более устойчивую (время жизни парапозитрония равно 0,1244 нс, ортопозитрония – 138,6 нс, что делает их неподходящими на роль ньютона).

Образованная структура вполне может напоминать ньютоний, что неудивительно, учитывая потрясающую научную интуицию Д.И. Менделеева.

Методика

По трем причинам в настоящей работе используется преимущественно классическое рассмотрение.

Во-первых, работа носит постановочный (предварительный) характер, при котором конкретные негипотетические структуры, для которых предпочтительно исключительно квантовое рассмотрение, не исследуются.

Во-вторых, в качестве базового взят литературный источник [3], в котором основные характеристики отдаленного аналога рассматриваемой гипотетической структуры – позитрония – описываются в рамках полуклассической боровской теории.

В-третьих, достоверность квантово-механического метода напрямую связана со следующими обстоятельствами.

1. Инертность частицы порождает коэффициент 1/2 в формуле ее энергии

$$dE = m \frac{dv}{dt} dx = mvdv, \quad E = \int_0^v mvdv = \frac{mv^2}{2}.$$

Принципиальное отличие электрона от фотона в том, что фотон не инертен, а электрон инертен. На энергии это отражается следующим образом:

$$E_\gamma = p v_\gamma, \quad E_e = \frac{1}{2} p v_e.$$

Поэтому *те же формулы*, но в других терминах, следует писать так:

$$E_\gamma = \hbar \omega_\gamma, \quad E_e = \frac{1}{2} \hbar \omega_e \quad (E_\gamma = \hbar \nu_\gamma, \quad E_e = \frac{1}{2} \hbar \nu_e).$$

Другими словами, базовая формула квантовой механики $E_e = \hbar \omega_e$ для электрона (инертной квантовой частицы) неверна.

2. Легко показать, что потеря коэффициента 1/2 в последней формуле приводит к известному выражению для волновой функции

$$\Psi = C e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{m v^2}{2} t - m \mathbf{v} \mathbf{r} \right)}, \quad (3)$$

которое не кажется необычным [4].

С другой стороны, уравнение прямолинейного равномерного движения свободной инертной нерелятивистской частицы

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{v} t.$$

Ряд формально-тождественных преобразований:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_0 &= -(\mathbf{v} t - \mathbf{r}), \\ \frac{i}{\hbar} m \mathbf{v} \mathbf{r}_0 &= -\frac{i}{\hbar} (m v^2 t - m \mathbf{v} \mathbf{r}), \\ C e^{\frac{i}{\hbar} p \mathbf{r}_0} &= C e^{-\frac{i}{\hbar} (m v^2 t - m \mathbf{v} \mathbf{r})} = \Psi^*(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (4)$$

Средняя часть очень похожа на волновую функцию. А теперь, применив уже к волновой функции обратный порядок рассуждений, получается следующая формула:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \frac{\mathbf{v}}{2} t,$$

которая дискредитирует волновую функцию. Это следствие потери коэффициента 1/2.

3. Волновая функция (3) удовлетворяет уравнению Шредингера для свободной частицы

$$i \hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi^*. \quad (5)$$

Но волновая функция (3) неверна. Следовательно, неверно уравнение Шредингера (5).

Ему должна удовлетворять скорректированная волновая функция (4). Следовательно, правильное уравнение Шредингера необходимо должно иметь вид:

$$i \hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{m} \Delta \Psi^*.$$

Другими словами, основной инструмент квантовой механики – уравнение Шредингера – ошибочен.

4. *Теорема.* При условии $\varphi_0 = 0$ фаза плоской монохроматической волны любой природы $a = Ae^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}$ тождественно равна нулю.

Доказательство.

$$-i\varphi = -i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}) = -ik\left(\frac{\omega}{k}t - r\right) = -ik(vt - r) = -ik(r - r) \equiv 0.$$

Теорема доказана.

Квантовомеханическая волновая функция (3) этой теореме не удовлетворяет:

$$-\frac{i}{\hbar}\varphi = -\frac{i}{\hbar}\left(\frac{mv^2}{2}t - m\mathbf{v}\mathbf{r}\right) = -\frac{i}{\hbar}\left(\frac{m\mathbf{v}\mathbf{v}}{2}t - m\mathbf{v}\mathbf{r}\right) = -\frac{i}{\hbar}\left(\frac{m\mathbf{v}\mathbf{r}}{2} - m\mathbf{v}\mathbf{r}\right) \neq 0.$$

Скорректированная волновая функция (4) этой теореме удовлетворяет:

$$-\frac{i}{\hbar}\varphi = -\frac{i}{\hbar}(mv^2t - m\mathbf{v}\mathbf{r}) = -\frac{i}{\hbar}(m\mathbf{v}\mathbf{v}t - m\mathbf{v}\mathbf{r}) = -\frac{i}{\hbar}(m\mathbf{v}\mathbf{r} - m\mathbf{v}\mathbf{r}) \equiv 0.$$

Таким образом, теорема тоже дискредитирует квантовомеханическую волновую функцию (3). Это тоже следствие потери коэффициента 1/2.

5. Известное выражение для орбитального момента импульса

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, \dots, (n-1)$$

вытекает из формулы для собственного значения момента импульса

$$\mathbf{L}^2 = L(L+1).$$

(см. [5]). Раскрытие скобок

$$\mathbf{L}^2 = L^2 + L$$

показывает, что складываются квадратная размерная величина с линейной (подобно сложению метров с квадратными метрами), что неприемлемо.

6. В 1s состоянии электрона в атоме водорода вероятность его нахождения внутри ядра отлична от нуля. Однако аннигиляция не происходит никогда. Следовательно, квантово-механический расчет пространственного распределения вероятности неверен, что неудивительно, учитывая предыдущие пять пунктов.

Здесь представлены ошибки **в основаниях** квантовой механики, что доказывает ее принципиальную недостоверность.

Это главная причина ее неиспользования в статье.

Третье обстоятельство, инициирующее обращение к гипотезе Д.И. Менделеева

Пусть в системе отсчета, связанной с позитроном, электрон движется с произвольной скоростью \mathbf{v} при произвольной дистанции l между ними (рис. 1).

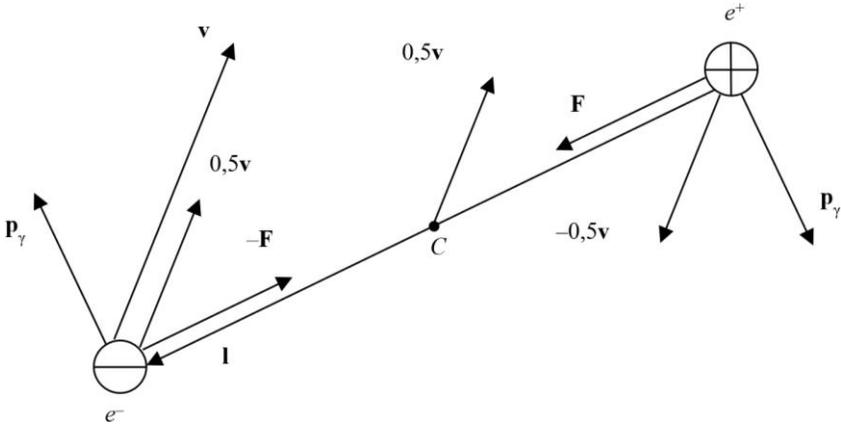


Рис. 1. Электрон и позитрон на произвольной дистанции

Замечено, что у не механиков часто создается впечатление, что момент импульса ассоциируется исключительно с вращением.

Но моментом импульса может обладать *любой прямолинейно движущийся объект*, если точка (ось), относительно которой момент импульса вычисляется, не лежит на линии движения объекта.

Поэтому в соответствии с рисунком электрон относительно позитрона имеет момент импульса

$$\mathbf{M}_e = -m_e[\mathbf{v}, \mathbf{l}]$$

(без учета спина).

Важно в этой ситуации то, что закон сохранения момента импульса распространяется и на этот случай.

Для целей настоящего рассмотрения предпочтительнее перейти к системе отсчета, связанной с центром масс C двух частиц, который движется в предыдущей системе отсчета со скоростью $0,5\mathbf{v}$.

В новой системе отсчета электрон движется со скоростью $0,5\mathbf{v}$, позитрон – со скоростью $-0,5\mathbf{v}$, а суммарный *первоначальный* момент импульса двух частиц (без учета спинов) вдвое меньше:

$$\mathbf{M} = -2m_e[0,5\mathbf{v}, 0,5\mathbf{l}] = -0,5m_e[\mathbf{v}, \mathbf{l}] \quad (6)$$

(другая половина приходится на момент импульса центра масс C относительно позитрона).

Пусть внешние воздействия на частицы отсутствуют. Тогда при их кулоновском сближении до гипотетического образования гипотетического ньютона их суммарный момент импульса в силу закона его сохранения измениться не может. Поэтому частицы не «падают» друг на друга, а закручиваются вокруг центра масс C .

Разумеется, если бы аннигиляция действительно имела место (не беря во внимание выделение бесконечно большой энергии), она, конечно, привела бы к нарушению закона сохранения момента импульса (равно как и к уничтожению всего остального, беря энергию во внимание).

Число вариантов направления вектора скорости электрона \mathbf{v} относительно позитрона равно бесконечности (в терминах теории вероятностей – общее число исходов). Число вариантов направления вектора \mathbf{v} непосредственно на позитрон равно единице (число благоприятных исходов). Поэтому необходимо равна нулю вероятность того, что *первоначальный* момент импульса двух частиц тоже будет равен нулю. Или, с другой стороны, вероятность того, что первоначальный момент импульса отличен от нуля, равна единице. Иными словами, он всегда достоверно имеет ненулевое значение.

По этой причине в соответствии с законом сохранения момента импульса плечо импульса

$$d = \frac{[\mathbf{v}, \mathbf{l}]}{v}$$

не может принять нулевое значение, следовательно, частицы не могут оказаться в одной точке. Это говорит в пользу возможности образования ньютона.

Замечание. Фотоны могут унести некоторый момент импульса. Для этого направления их движения должны быть перпендикулярны плоскости рисунка (подробнее об этом см. далее).

В случае двухфотонной аннигиляции вариантов значений уносимого момента импульса всего два: ноль при одинаковой поляризации фотонов и $2\hbar$ (\hbar – приведенная постоянная Планка) при противоположной. При трехфотонной аннигиляции варианты те же.

Второй вариант формально дает возможность обнулить момент импульса двух частиц и тем самым узаконить аннигиляцию (не беря во внимание выделение бесконечно большой энергии), однако он накладывает сильное ограничение на *первоначальный* момент импульса:

$$\mathbf{M} = 0,5m_e [\mathbf{v}, \mathbf{l}] = 2\hbar,$$

что представляется маловероятным, или дает интересные перспективы пространственного квантования произвольного движения частиц.

Четвертое обстоятельство, инициирующее обращение к гипотезе Д.И. Менделеева, или простое доказательство невозможности аннигиляции позитрония

Незыблемой истиной является невозможность «падения» электрона на протон в атоме водорода.

А почему же он тогда без проблем «падает» на позитрон в атоме позитрония? Двойные натовские стандарты?

Другими словами, аннигиляция позитрония невозможна по той же причине, по которой невозможна аннигиляция водорода.

В этой связи позитроний следует рассматривать как возбужденное состояние ньютона.

Обсуждение

Выше рассматривалась версия аннигиляции (ее невозможности) в точке соединения безразмерных электрона и позитрона. Поскольку это была именно точка, векторы импульсов излученных гамма-фотонов (не беря во внимание выделение бесконечно большой энергии) лежали на одной прямой, проходящей через эту точку, которая, в свою очередь, формально могла быть направлена куда угодно, в том числе перпендикулярно плоскости рисунка (см. выше). Это связано с тем, что необходимости компенсировать *линейные* импульсы частиц не возникало, так как они сами компенсировали друг друга в точке аннигиляции (поскольку были противоположными и *лежали на одной прямой*).

С классической точки зрения (или, что то же самое, с точки зрения здравого смысла) объяснить аннигиляцию на расстоянии d между безразмерными частицами невозможно. Однако для подобных целей существует квантовая механика, которая имеет почти универсальную формулировку для объяснения маловероятного или невероятного – «квантовый эффект». Например, сверхсветовые скорости невозможны, однако фазовая скорость волны де Бройля $v_\phi = c^2/v$ может быть не просто выше, а вообще равняться бесконечности при значениях скорости объекта $v = 0$.

Пусть с точки зрения квантовой механики в силу квантового эффекта (без кавычек) (другое объяснение не требуется) аннигиляция происходит на расстоянии d между безразмерными частицами. При этом помимо наличия суммарного момента импульса (6) каждая из частиц обладает собственным линейным импульсом

$$\pm \mathbf{p} = \pm 0,5m_e \mathbf{v}.$$

Эти два вектора не лежат на одной прямой (расстояние между прямыми, на которых они лежат, равно d). Поэтому при аннигиляции они не могут компенсировать друг друга. Следовательно, компенсировать их могут только излученные гамма-фотоны (необходимость компенсации следует из закона сохранения количества движения).

Однако из этого вытекает, что линейные импульсы гамма-фотонов

$$\pm \mathbf{p}_\gamma = \mp \mathbf{p}$$

уже не могут быть ориентированы произвольным образом и необходимо лежат в плоскости рисунка (поскольку в плоскости рисунка лежат векторы импульсов частиц).

Спины гамма-фотонов направлены исключительно вдоль прямой, совпадающей с векторами их линейных импульсов, т.е. тоже лежат в плоскости рисунка.

По этой причине они никак не могут унести (скомпенсировать) орбитальный момент импульса двух частиц (6), поскольку в отличие от них он перпендикулярен плоскости рисунка.

Таким образом, в отличие от рассмотренного выше классического случая с аннигиляцией при нулевом расстоянии между частицами, в квантовой

версии нет даже маловероятной формальной возможности обнулить орбитальный момент импульса (6) двухчастичной системы, что в условиях неизблемости закона сохранения момента импульса делает эту квантовую версию аннигиляции в принципе невозможной, а значит, еще сильнее укрепляет гипотезу Д.И. Менделеева о существовании ньютона.

Или имеет место альтернативный почти равноценный результат – прецедент нарушения закона сохранения момента импульса. Пока, однако, версия с ньютоном выглядит правдоподобнее.

Верхняя оценка размера гипотетического ньютона

Для исключения неопределенности, связанной с произвольным выбором начальной дистанции l при сближении частиц (см. (2)) далее рассматривается процесс, который принято считать аннигиляцией позитрония (которая произойти не может; см. выше), расстояние между частицами у которого равно $4a_0$ [3], где a_0 – борковский радиус.

В силу необходимости энергетического обеспечения излучения гамма-квантов поле должно совершить работу

$$A = - \int_{4a_0}^d \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} dr = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Big|_{4a_0}^d = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{4a_0} \right),$$

где d – верхняя оценка размера гипотетического ньютона.

Эту работу следует приравнять энергии излучения:

$$A = E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{d} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4a_0} = 2m_e c^2,$$

$$\frac{1}{d} = 2m_e c^2 \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4a_0} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}.$$

Для оптимизации выражения удобно воспользоваться формулой [6]

$$m_e = \frac{e^2 \mu_0}{4\pi a_0 \alpha^2},$$

где μ_0 – постоянная магнитная, α – постоянная тонкой структуры. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{d} &= 2 \frac{e^2 \mu_0}{4\pi a_0 \alpha^2} c^2 \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} + \frac{1}{4a_0} = \frac{2}{a_0 \alpha^2} + \frac{1}{4a_0} = \\ &= \frac{1}{4a_0} \left(\frac{8}{\alpha^2} + 1 \right) = \frac{1}{4a_0} \frac{8\alpha^{-2} + 1}{1}. \end{aligned}$$

Верхняя оценка размера гипотетического ньютона равна

$$d = \frac{4a_0}{8\alpha^{-2} + 1}. \quad (7)$$

В числителе стоит размер позитрония. Таким образом, гипотетический ньютоний действительно существенно меньше позитрония.

Экспериментальная часть

К этой части, безусловно, относятся экспериментально установленные следующие факты:

1) «исчезновение» электрона и позитрона, которое принимается за их аннигиляцию, а в действительности может объясняться образованием трудно регистрируемой гипотетической структуры (ньютония);

2) «рождение» пары электрон–позитрон, которое может иметь совершенно рациональное объяснение – разрушение гипотетической структуры (ньютония) при воздействии на нее фотоном с высокой энергией;

3) поляризация вакуума, вполне объясняемая деформационной поляризацией гипотетической структуры (ньютония);

4) многократные экспериментальные подтверждения закона сохранения момента количества движения;

5) регистрация позитрония, являющегося прецедентом существования электрон-позитронной структуры.

Выводы

1. Если электрон и позитрон не имеют размеров, то их аннигиляция невозможна из энергетических соображений и в силу необходимости соблюдения закона сохранения момента импульса.

2. Аннигиляция позитрония невозможна по той же причине, по которой невозможна аннигиляция водорода.

3. Позитроний следует рассматривать как возбужденное состояние ньютония.

4. При сближении частиц на расстояние, не большее (7), излучаются гамма-фотоны с энергией (1) и образуется устойчивая структура, что является аргументом в пользу гипотезы Д.И. Менделеева о существовании ньютония.

5. В этой гипотетической структуре электрон и позитрон имеют одинаково направленные спины (для компенсации соответствующих магнитных моментов за счет противоположности зарядов), что наряду с отсутствием орбитального магнитного момента (тоже из-за противоположности зарядов) и ее существенно малых размеров делает обнаружение этой структуры крайне затруднительным, но не невозможным. При воздействии на эту структуру фотоном с высокой энергией она разрушается, электрон и позитрон освобождаются друг от друга и регистрируются приборами. Такой механизм представляется существенно менее мистическим, чем возникновение корпускулярных частиц из ничего (пусть даже из поля).

6. Электрон и позитрон не исчезают в никуда и не возникают из ничего, они «упаковываются» в атом (ньютоний) и «распаковываются» из него. Это главная рациональная идея, основанная на гипотезе Д.И. Менделеева.

7. Существование этой гипотетической структуры позволило бы значительно рациональнее подойти к рассмотрению многих явлений, в том числе поляризации вакуума – явления вполне реального, но которое объясняется (не от хорошей жизни) виртуальными (воображаемыми) процессами.

8. У рассмотренной гипотетической структуры помимо позитрония существует гораздо более близкий по свойствам аналог – *виртуальная пара виртуальных* частиц, которые образуют *виртуальную* петлю на диаграмме Фейнмана (помимо прочего, у виртуальных частиц нарушена связь между их энергией и импульсом). В отличие от *виртуальной* (воображаемой) пары рассмотренная структура может оказаться *реальным* стабильным инертным химическим элементом.

9. Если аргументы в пользу гипотезы Д.И. Менделеева по какой-либо причине не могут быть приняты, и возможность возникновения, существования и гибели рассмотренной электрон-позитронной структуры (не позитрония) отвергается, то это необходимо приводит к альтернативному почти равноценному результату – существованию у электрона и позитрона конечного размера (вопреки господствующей парадигме), равного (7), обеспечивающего их соединение при ненулевом расстоянии между ними и тем самым исключаящего выделение бесконечно большой энергии. Пока, однако, версия с ньютонием выглядит предпочтительнее.

Список источников

1. Менделеев Д.И. Попытка химического понимания мирового эфира. СПб. : Типолит. М.П. Фроловой, 1905. 40 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Теория поля. М. : Физматлит, 2003. 536 с.
3. Гольданский В.И. Физическая химия позитрона и позитрония. М. : Наука, 1968. 174 с.
4. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М. : Наука, 1976. 664 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М. : Физматлит, 2004. 800 с.
6. Попов И.П. Сведение постоянной Планка к классическим фундаментальным константам // Вестник Удмуртского университета. Физика и химия. 2014. Вып. 3. С. 51–54.

References

1. Mendeleev D.I. *Popytka khimicheskogo ponimaniya mirovogo efira*. SPb: Tipolitografiya M.P. Frolovoy, 1905. 40 p. (In Russian)
2. Landau L.D., Lifshits Ye.M. *Teoreticheskaya fizika. Teoriya polya*. M.: Fizmatlit, 2003. P. 536. (In Russian)
3. Gol'danskiy V.I. *Fizicheskaya khimiya pozitrona i pozitroniya*. M.: Nauka, 1968. P. 174. (In Russian)
4. Blokhintsev D.I. *Osnovy kvantovoy mekhaniki*. M.: Nauka, 1976. P. 664. (In Russian)
5. Landau L.D., Lifshits Ye.M. *Kurs teoreticheskoy fiziki. Kvantovaya mekhanika (nerelyativistskaya teoriya)*. M.: Fizmatlit, 2004. P. 800. (In Russian)
6. Popov I.P. Svedeniye postoyannoy Planka k klassicheskim fundamental'nyim konstantam // *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Fizika i khimiya*. 2014. Vyp. 3. P. 51-54. (In Russian)

Сведения об авторе:

Попов Игорь Павлович – кандидат технических наук, доцент Института естественных наук Курганского государственного университета (Курган, Россия). E-mail: uralakademia@kurganstalmost.ru

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Information about the author:

Popov Igor P. – Ph.D. Sci., Associate Professor, Institute of Natural Sciences, Kurgan State University (Kurgan, Russia). E-mail: uralakademia@kurganstalmost.ru

The author declares no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 08.04.2023; принята к публикации 15.12.2023
The article was submitted 08.04.2023; accepted for publication 15.12.2023

Научная статья
УДК 544.183.5:544.174.2
doi: 10.17223/24135542/32/7

***Ab initio* расчеты электронных спектров поглощения пара-замещенных ароматических нитрозооксидов**

Михаил Юрьевич Овчинников¹, Айдар Римович Яруллин², Сергей Леонидович Хурсан³

*^{1, 2, 3} Уфимский институт химии Уфимского федерального
исследовательского центра РАН, Уфа, Россия*

¹ myuovchinnikov@gmail.com

² yarullin_aidar@mail.ru

³ chemzsci@anrb.ru

Аннотация. С использованием методов квантовой химии изучены электронные спектры поглощения цис- и транс-изомеров пара-замещенных ароматических нитрозооксидов общей формулы $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO}$ (ArNOO), где R – заместители широкого диапазона электронных свойств как донорной, так и акцепторной природы: $-\text{NMe}_2$, $-\text{OMe}$, $-\text{Me}$, $-\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$. Разработан метод оценки оптических характеристик ArNOO , находящийся в прекрасном соответствии с известными экспериментальными данными. Установлено, что результаты расчета решающим образом зависят от качества расчета геометрического и электронного строения нитрозооксидного фрагмента ArNOO , которое может быть передано набором резонансных структур. Поэтому полную оптимизацию геометрических параметров ароматических нитрозооксидов осуществляли многоконфигурационным методом Хартри–Фока в приближении CASSCF(14,13)/ma-def2-TZVPP. Моделирование электронных спектров поглощения проводили для найденных оптимизированных структур ArNOO с использованием метода конфигурационного взаимодействия CIS(D)/aug-cc-pvTZ. Средняя погрешность оценки энергии электронного перехода для всех ArNOO , кроме пара-нитро-фенилнитрозооксида, составляет всего 0,08 эВ. Обнаружено, что за поглощение в УФ и видимой областях спектра независимо от строения и электронных свойств заместителя R ответствен разрешенный $\pi\text{-}\pi^*$ электронный переход с верхней занятой (ВЗМО) на нижнюю вакантную (НВМО) молекулярную орбиталь. Найдено, что ВЗМО и НВМО локализованы преимущественно на нитрозооксидном фрагменте для обоих изомеров всех изученных ароматических нитрозооксидов. Установлена корреляция энергий граничных орбиталей и электронных свойств фрагмента R, охарактеризованных константами заместителя Гаммета σ_p . Выявлены снижение энергии ВЗМО / НВМО и гипсохромный сдвиг расчетного максимума поглощения при увеличении σ_p : $E_{\pi\text{-}\pi^*}(\text{транс}) = (2,84 \pm 0,04) + (0,72 \pm 0,09) \times \sigma_p$ (эВ) ($R^2 = 0,95$), $E_{\pi\text{-}\pi^*}(\text{цис}) = (3,08 \pm 0,04) + (0,54 \pm 0,08) \times \sigma_p$ (эВ) ($R^2 = 0,91$), где $E_{\pi\text{-}\pi^*}$ – энергия $\pi\text{-}\pi^*$ электронного перехода. Значимая корреляция между силой осциллятора (f_{osc}) разрешенного электронного перехода и константой Гаммета отсутствует. Таким образом, предложенный метод позволяет рассчитывать электронные спектры поглощения изомеров пара-замещенных ароматических нитрозооксидов с высокой точностью, а установленная корреляция энергий граничных орбиталей ArNOO и

свойств пара-заместителя в шкале констант Гаммета дает возможность надежного прогноза спектральных свойств ArNOO различного строения.

Ключевые слова: ароматические нитрозооксиды, электронные спектры поглощения, энергии граничных орбиталей, константы Гаммета пара-заместителей

Благодарности: Квантовохимические вычисления проводили на оборудовании Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН. Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме № 122031400255-3 Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

Для цитирования: Овчинников М.Ю., Яруллин А.Р., Хурсан С.Л. *Ab initio* расчеты электронных спектров поглощения *para*-замещенных ароматических нитрозооксидов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 87–97. doi: 10.17223/24135542/32/7

Original article

doi: 10.17223/24135542/32/7

***Ab initio* calculations of electronic absorption spectra of *para*-substituted aromatic nitroso oxides**

Mikhail Yu. Ovchinnikov¹, Aidar R. Yarullin², Sergey L. Khursan³

^{1, 2, 3} *Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center,
Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia*

¹ *myovchinnikov@gmail.com*

² *yarullin_aidar@mail.ru*

³ *chemzsci@anrb.ru*

Abstract. The electronic UV/Vis-absorption spectra of *cis*- and *trans*-isomers of *para*-substituted aromatic nitroso oxides with the general formula $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO}$ (ArNOO), where R are substituents with a wide range of electronic properties both donor and acceptor nature (-NMe₂, -OMe, -Me, -H, -Cl, -NO₂), have been studied using quantum chemistry methods. A method has been developed to evaluate the optical characteristics of ArNOO being in good agreement with known experimental data. It has been established that the calculation results critically depend on the quality of the calculation of the geometric and electronic structure of the nitroso oxide fragment of ArNOO being reflected by a set of resonance structures. Thus, full optimization of geometrical parameters of aromatic nitroso oxides was carried out using the multiconfiguration Hartree-Fock method in the CASSCF(14,13)/ma-def2-TZVPP approximation. Modeling of electronic absorption spectra was carried out for optimized structures of ArNOO using CIS(D)/aug-cc-pvTZ configuration interaction method. Mean error of electronic transition energy estimation for all ArNOO, except for *para*-nitrophenyl nitroso oxide, is equal to 0.08 eV. It was found that the allowed $\pi\text{-}\pi^*$ electronic transition from the highest occupied (HOMO) to the lowest unoccupied (LUMO) molecular orbitals is responsible for the absorption in the UV/Vis spectral range irrespective to structure and electronic properties of R. It was found that HOMO and LUMO are localized predominantly on the nitroso oxide fragment for both isomers of all studied aromatic nitroso oxides. Correlations have been established between the energies of the frontier orbitals and the electronic properties of the R fragment, characterized by the Hammett substituent

constants σ_p . A decrease in HOMO/LUMO energy and a hypsochromic shift in the calculated absorption maximum with increasing σ_p were revealed: $E_{\pi-\pi^*}(\text{trans}) = (2.84 \pm 0.04) + (0.72 \pm 0.09) \times \sigma_p$ (eV) ($R^2 = 0.95$), $E_{\pi-\pi^*}(\text{cis}) = (3.08 \pm 0.04) + (0.54 \pm 0.08) \times \sigma_p$ (eV) ($R^2 = 0.91$), where $E_{\pi-\pi^*}$ is the energy of the $\pi-\pi^*$ electronic transition. There is no significant correlation between the oscillator strength (f_{osc}) of an allowed electronic transition and the Hammett constant. Thus, the proposed method makes it possible to calculate the electronic absorption spectra of isomers of para-substituted aromatic nitroso oxides with high accuracy. The established correlation of the energies of the frontier orbitals of ArNOO and the properties of the para-substituent in terms of Hammett constant scale makes it possible to reliably predict the spectral properties of ArNOO of different structures.

Keywords: aromatic nitroso oxides, electronic absorption spectra, energies of frontier orbitals, Hammett constants of para-substituents

Acknowledgments: Quantum chemical calculations were carried out on the equipment of the Center for Collective Use "Chemistry" of the Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences. The work was carried out within the framework of the State assignment on topic No. 122031400255-3 of the Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Ovchinnikov, M.Yu., Yarullin, A.R., Khursan, S.L. *Ab initio* calculations of electronic absorption spectra of *para*-substituted aromatic nitroso oxides. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 32, 87–97. doi: 10.17223/24135542/32/7

Введение

Фотолиз ароматических азидов ArN_3 в присутствии кислорода приводит к образованию ароматических нитрозооксидов – высокореакционноспособных частиц с общей формулой ArNOO . 4π -электронная трехцентровая система орбиталей в совокупности с наличием ароматического кольца, стабилизирующего нитрозооксидный фрагмент за счет его сопряжения с π -орбиталями нитрозооксидного фрагмента, характеризуется необычным электронным строением, наилучшим способом представления которого является набор резонансных структур, показанных на рис. 1.



Рис. 1. Основные резонансные структуры ароматических нитрозооксидов

Если простейший нитрозооксид, HNOO , поглощает в ближней УФ-области, то для ароматических нитрозооксидов (рис. 2) полосы оптического поглощения находятся, как правило, в видимом диапазоне спектра, что делает удобным экспериментальное изучение спектральных и химических свойств ArNOO методами импульсного фотолиза и кинетической спектрофотометрии. В литературе имеется несколько работ [1–4], посвященных определению спектральных характеристик различных ароматических нитрозооксидов. В работе [3] были рассчитаны максимумы поглощения ряда ArNOO

с помощью теории функционала плотности, но соответствие теоретических и экспериментальных значений оказалось лишь качественным. Недавно на примере *para*-MeO-C₆H₄NOO [5] было показано, что возможно существенно улучшить качество воспроизведения спектральных характеристик ароматических нитрозооксидов. Использованный в работе [5] подход к моделированию электронных спектров AgNOO применен в настоящей работе для проверки работоспособности метода в ряду ароматических нитрозооксидов с различающейся электронной плотностью π-системы вследствие наличия в *para*-положении к NOO-группе как доноров, так и акцепторов электронной плотности (см. рис. 2)

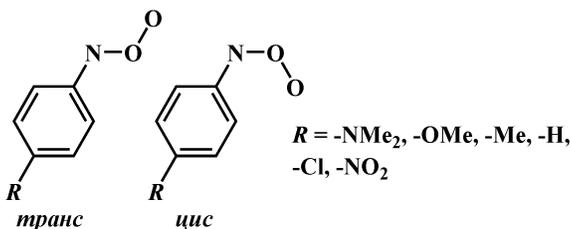


Рис. 2. Исследуемые *para*-замещенные ароматические нитрозооксиды

Настоящая работа имеет целью установление связи между свойствами *para*-заместителя в ароматическом нитрозооксиде и распределением электронной плотности в молекуле, а также энергией электронного перехода, ответственного за экспериментально наблюдаемый оптический спектр AgNOO, с помощью современных методов квантовой химии.

Методы

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программных пакетов Orca 5.0.2 [6–8] и Gaussian 09 C.01 [9] для нормальных условий ($T = 298,15$ К). Принимая во внимание особенности электронного распределения в ароматических нитрозооксидах, характеризующегося выраженным многоконфигурационным характером волновой функции, оптимизацию геометрических параметров ароматических нитрозооксидов осуществляли с использованием метода CASSCF [10, 11] в сочетании с минимально дополненным базисным набором тройного валентного расщепления Карлсруэ (ma-def2-TZVPP) [12] и вспомогательным базисным набором (def2-TZVPP), применяемым в рамках RI-метода [13, 14]. Активное пространство из 14 электронов включает в себя три набора попарно коррелирующих между собой связывающих и разрыхляющих МО орбиталей a' типа, локализованных на нитрозооксидном фрагменте, а также семь a'' МО с максимальным вкладом p_z -АО атомов азота и кислорода NOO-группы и атомов углерода ароматического кольца. Спектры поглощения CASSCF-оптимизированных структур нитрозооксидов моделировали с использованием метода конфигурационного взаимодействия в пространстве единичных возбуждений (CIS) с кор-

рекции на двойные возбуждения (CIS(D)) [10, 11, 15] в сочетании с корреляционно-согласованным базисным набором Даннинга тройного расщепления aug-cc-pVTZ. Детали квантово-химического моделирования ароматических нитрозооксидов с использованием метода многоконфигурационного взаимодействия подробно изложены в работе [5].

Результаты

Для анализа закономерностей изменения электронных спектров поглощения *p*-RC₆H₄NOO в зависимости от строения нитрозооксида выбрано шесть пар *цис*- и *транс*-изомеров арилнитрозооксидов с заместителями разной природы (R = -NMe₂, -OMe, -Me, -H, -Cl, -NO₂). Проведена полная оптимизация строения всех ароматических нитрозооксидов в приближении CASSCF(14,13)/ma-def2-TZVPP. Оптимизированные структуры были далее использованы для расчета электронных спектров методом CIS(D)/aug-cc-pVTZ. Результаты расчетов приведены в таблице. К характерным особенностям электронных спектров поглощения изученных ArNOO следует отнести:

- 1) высокую силу осциллятора разрешенного электронного перехода, лежащего в диапазоне 0,51–0,82 (наибольшие значения наблюдаются для арилнитрозооксида с заместителем R = -NMe₂);
- 2) основной вклад в разрешенный электронный переход, который оказывает резонанс ВЗМО / НВМО, по величинам коэффициентов разложения этот вклад составляет более 80%;
- 3) локализацию расчетного максимума поглощения преимущественно в фиолетовом и синем диапазонах спектра ($E_{\pi-\pi^*} = 2,19\text{--}3,45$ эВ);
- 4) более высокую энергию электронного перехода для *цис*-изомера.

Основные геометрические параметры (CASSCF(14,13)/ma-def2-TZVPP) и спектральные характеристики (CIS(D)/aug-cc-pVTZ) *пара*-замещенных ароматических нитрозооксидов

R	Изомер	c^a	f_{osc}^b	$\lambda_{\text{макс}}(E)$, нм (эВ)		r , Å		
				Расчет	Эксп. [16]	C–N	N–O	O–O
H	<i>цис</i>	0,658	0,51	386 (3,21)	380 (3,26)	1,396	1,304	1,302
	<i>транс</i>	0,663	0,60	416 (2,98)	405 (3,06)	1,404	1,310	1,296
Me	<i>цис</i>	0,661	0,57	400 (3,10)	390 (3,18)	1,394	1,304	1,303
	<i>транс</i>	0,662	0,66	439 (2,82)	425 (2,92)	1,402	1,311	1,297
OMe	<i>цис</i>	0,663	0,59	429 (2,89)	421 (2,94)	1,389	1,303	1,305
	<i>транс</i>	0,665	0,65	484 (2,56)	462 (2,68)	1,401	1,311	1,298
NMe ₂	<i>цис</i>	0,656	0,81	485 (2,56)	500 (2,48)	1,384	1,303	1,309
	<i>транс</i>	0,656	0,82	566 (2,19)	600 (2,07)	1,397	1,310	1,300
Cl	<i>цис</i>	0,656	0,60	391 (3,17)	380 (3,26)	1,395	1,304	1,301
	<i>транс</i>	0,659	0,69	419 (2,96)	415 (2,99)	1,402	1,312	1,295
NO ₂	<i>цис</i>	0,650	0,55	359 (3,45)	380(3,26)	1,398	1,306	1,298
	<i>транс</i>	0,658	0,69	369 (3,36)	420(2,95)	1,402	1,314	1,292

Примечания. ^a – коэффициент разложения для ВЗМО / НВМО резонанса в $\pi-\pi^*$ электронный переход; ^b – сила осциллятора электронного перехода.

Характеризуя результаты наших расчетов в целом, следует отметить прекрасное соответствие расчета максимума оптического поглощения изомеров AgNOO экспериментально определенным значениям $\lambda_{\text{макс}}$. Средняя погрешность расчета (в энергетических величинах) составляет всего 0,08 эВ для пяти пар изомеров AgNOO, исключая *p*-NO₂-C₆H₄NOO. Для последнего соединения мы не можем дать в настоящий момент исчерпывающего объяснения наблюдаемому несоответствию, однако у нас есть основания провести повторное экспериментальное измерение оптических свойств *p*-NO₂-C₆H₄NOO, работы в этом направлении ведутся в нашей лаборатории. Также следует добавить, что все экспериментальные спектральные исследования проведены в среде ацетонитрила, тогда как в расчетах мы не учитывали возможное влияние растворителя.

Хорошее соответствие расчета и эксперимента проявляется также в оценке силы осциллятора (см. таблицу). К сожалению, определение коэффициентов экстинкции ϵ AgNOO сопряжено с рядом экспериментальных трудностей, поэтому информация по величинам ϵ скудна. В недавней работе [5] для *p*-MeO-C₆H₄NOO найдено, что $\epsilon_{\text{макс}} = 12\,300 \pm 700$ л/моль·см (*цис*-изомер) и 15700 ± 300 л/моль·см (*транс*-изомер). Высокие значения $\epsilon_{\text{макс}}$ согласуются с высокими значениями силы осциллятора, а соотношение коэффициентов экстинкции для изомеров соответствует расчетному тренду (см. таблицу).

Принимая во внимание указанные выше особенности, мы попытались в рамках представленных в таблице соединений установить связь между параметрами спектра поглощения и электронным строением ароматических нитрозооксидов. Схожая структура ВЗМО и НВМО, характеризующихся их локализацией на одних и тех же ядрах атомов, а также одинаковой симметрией орбиталей, и вместе с тем различающиеся количественные характеристики электронных спектров поглощения послужили основанием для предположения, что значимый вклад в формирование спектра вносит природа заместителя в *пара*-положении. Для подтверждения выдвинутой гипотезы были проанализированы энергии ВЗМО и НВМО (рис. 3), а также положения максимумов в энергетическом эквиваленте (рис. 4) от свойств заместителя; в качестве меры этих свойств выбраны константы Гаммета для *пара*-заместителей σ_p [17]. Константы Гаммета, на наш взгляд, наилучшим образом подходят в рассматриваемом случае для характеристик свойств R, поскольку, как известно, включают в себя и индуктивный, и мезомерный эффекты заместителя в ароматическом кольце. Как видно из рис. 3, наблюдается значимая корреляция между энергиями ВЗМО / НВМО и σ_p : электроноакцепторные заместители понижают энергию молекулярных орбиталей. При этом верхние занятые и нижние вакантные МО в случае *транс*-изомера при одинаковом заместителе всегда выше по энергии.

Ввиду высокой корреляции энергии ВЗМО / НВМО, вносящих своим резонансом основной вклад в формирование спектра поглощения, с константами Гаммета мы допустили, что аналогичный по качеству тренд будет наблюдаться в том числе для зависимости энергии электронного перехода, определяющего положение спектрального максимума от σ_p .

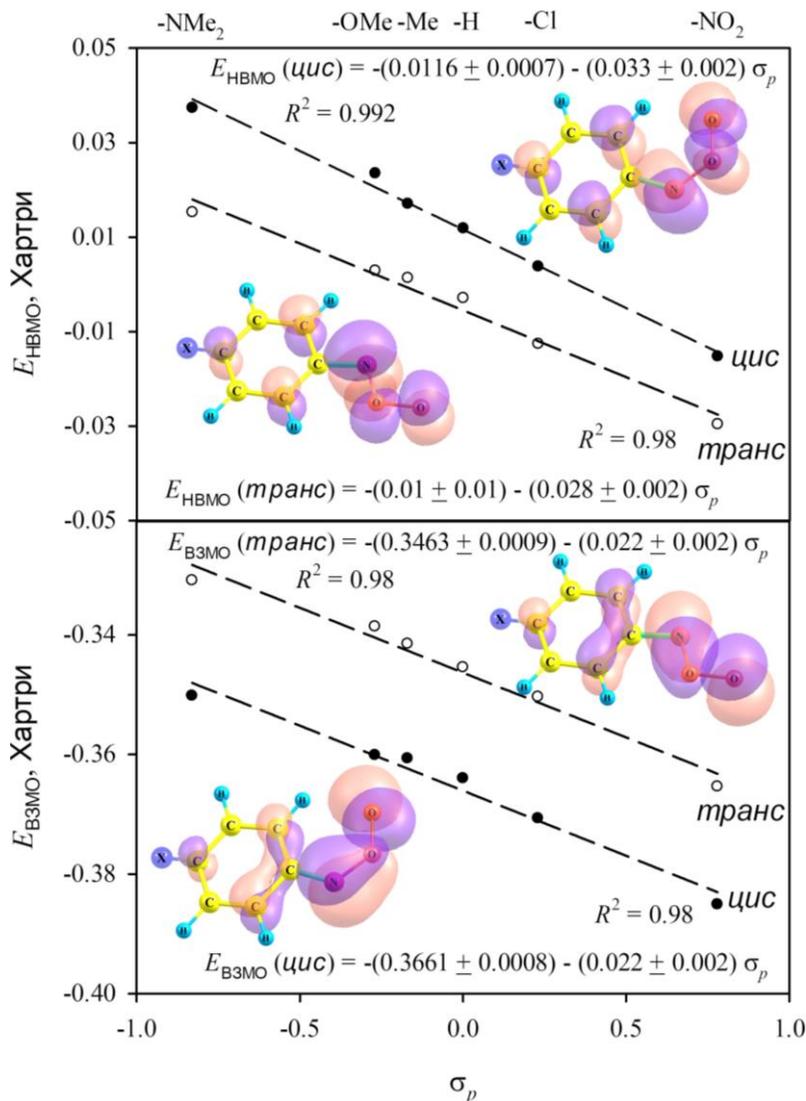


Рис. 3. Корреляция энергий ВЗМО / НВМО и констант Гаммета σ_p *para*-заместителей в *p*- $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NOO}$

Действительно, как видно из рис. 4, увеличение константы Гаммета заместителя сопровождается увеличением энергии электронного перехода, т.е. смещением максимума поглощения в область коротких длин волн. Так, для NMe_2 -группы максимум поглощения лежит в зеленой (566 нм) и голубой (485 нм) областях спектра для *trans*- и *cis*-изомеров соответственно, тогда как наличие NO_2 -группы в ароматическом кольце приводит к локализации максимумов в УФ-диапазоне (369 и 359 нм). Важно подчеркнуть, что выявленный в наших расчетах тренд в целом проявляется и в экспериментально

определенных спектрах. Ему не соответствует только p -NO₂-C₆H₄NOO, что также является аргументом для ревизии опубликованного ранее оптического спектра этого нитрозооксида. Добавим, что значимая корреляция между силой осциллятора и свойствами заместителя практически отсутствует.

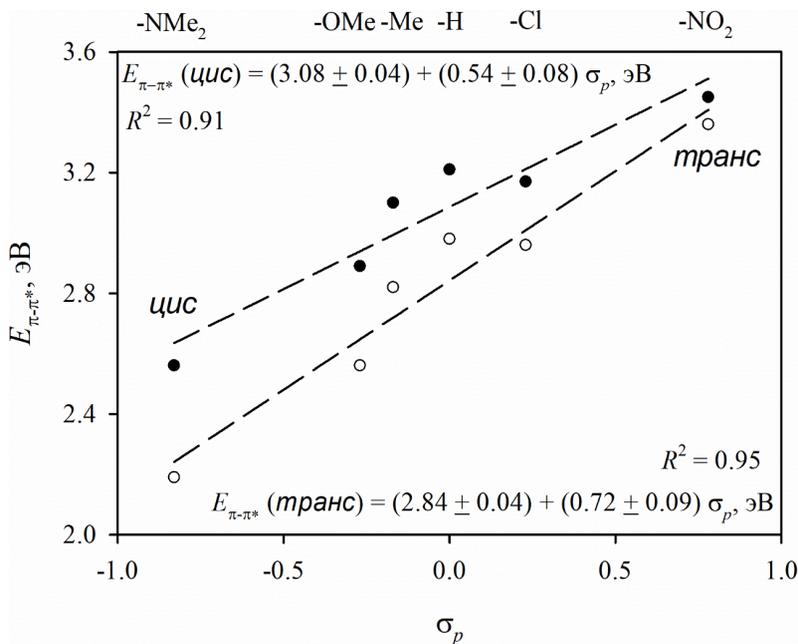


Рис. 4. Корреляция энергий электронных переходов и констант Гаммета σ_p *para*-заместителей в p -RC₆H₄NOO

Таким образом, обнаруженная в настоящей работе корреляция делает возможной экспресс-оценку максимумов поглощения в УФ и видимой областях спектра для ароматических нитрозооксидов в зависимости от природы заместителя, находящегося в *para*-положении.

Выводы

С использованием методов квантовой химии проанализированы разрешенные электронные переходы в некоторых *para*-замещенных ароматических нитрозооксидах (RC₆H₄NOO, R = -NMe₂, -OMe, -Me, -H, -Cl, -NO₂), ответственные за поглощение света в УФ и видимом спектральных диапазонах. Обнаружена корреляция между константами Гаммета σ_p заместителей в *para*-положении ароматического кольца и энергией ВЗМО / НВМО-орбиталей, а также энергией наиболее интенсивного электронного перехода: $E_{\pi-\pi^*}(\text{транс}) = (2,84 \pm 0,04) + (0,72 \pm 0,09) \times \sigma_p$ (эВ) ($R^2 = 0,95$), $E_{\pi-\pi^*}(\text{цис}) = (3,08 \pm 0,04) + (0,54 \pm 0,08) \times \sigma_p$ (эВ) ($R^2 = 0,91$).

Список источников

1. Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L. Electronic Spectra and Decay Kinetics of Isomeric Forms of 4-Methoxyphenylnitroso Oxide // *Doklady Physical Chemistry*. 2005. Vol. 403 (1). P. 133–135.
2. Chainikova E.M., Safiullin R.L., Spirikhin L.V., Abdullin M.F. A Revised Mechanism of Thermal Decay of Arylnitroso Oxides // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2012. Vol. 116 (31). P. 8142–8147.
3. Chainikova E.M., Yusupova A.R., Khursan S.L., Teregulova A.N., Lobov A.N., Abdullin M.F. et al. Interplay of Conformational and Chemical Transformations of Ortho-Substituted Aromatic Nitroso Oxides: Experimental and Theoretical Study // *The Journal of Organic Chemistry*. 2017. Vol. 82 (15). P. 7750–7763.
4. Safiullin R.L., Teregulova A.N., Yarullin A.R., Ovchinnikov M.Y., Khursan S.L. Para-Substituent Effect on the Decay Kinetics of the Isomeric Forms of Aromatic Nitroso Oxides // *Kinetics and Catalysis*. 2022. Vol. 63 (2). P. 172–179.
5. Khursan S.L., Ovchinnikov M.Y., Yarullin A.R., Teregulova A.N., Safiullin R.L. Global Kinetics and Spectral Modeling of p-Methoxyphenyl Azide Photooxidation // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2022. Vol. 126 (44). P. 8188–8195.
6. Neese F. The ORCA program system // *WIREs Computational Molecular Science*. 2012. Vol. 2 (1). P. 73–78.
7. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 // *WIREs Computational Molecular Science*. 2018. Vol. 8 (1). e1327.
8. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package // *The Journal of Chemical Physics*. 2020. Vol. 152 (22). Art. 224108.
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R. et al. *Gaussian 09 Rev. C.01*. Wallingford, CT2009.
10. Head-Gordon M., Rico R.J., Oumi M., Lee T.J. A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions // *Chemical Physics Letters*. 1994. Vol. 219 (1). P. 21–29.
11. Grimme S., Izgorodina E.I. Calculation of 0–0 excitation energies of organic molecules by CIS(D) quantum chemical methods // *Chemical Physics*. 2004. Vol. 305 (1). P. 223–230.
12. Zheng J., Xu X., Truhlar D.G. Minimally augmented Karlsruhe basis sets // *Theoretical Chemistry Accounts*. 2011. Vol. 128 (3). P. 295–305.
13. Aquilante F., Malmqvist P.-Å., Pedersen T.B., Ghosh A., Roos B.O. Cholesky Decomposition-Based Multiconfiguration Second-Order Perturbation Theory (CD-CASPT2): Application to the Spin-State Energetics of CoIII(diiminato)(NPh) // *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2008. Vol. 4 (5). P. 694–702.
14. Weigend F., Kattannek M., Ahlrichs R. Approximated electron repulsion integrals: Cholesky decomposition versus resolution of the identity methods // *The Journal of Chemical Physics*. 2009. Vol. 130 (16). Art. 164106.
15. Head-Gordon M., Maurice D., Oumi M. A perturbative correction to restricted open shell configuration interaction with single substitutions for excited states of radicals // *Chemical Physics Letters*. 1995. Vol. 246 (1). P. 114–121.
16. Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L. *The Chemistry of Nitroso Oxides // PATAI'S Chemistry of Functional Groups*. John Wiley & Sons Ltd, 2014. P. 357–420.
17. Hansch C., Leo A., Taft R.W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters // *Chemical Reviews*. 1991. Vol. 91 (2). P. 165–195.

References

1. Chainikova E.M.; Khursan S.L. Safiullin R.L. Electronic Spectra and Decay Kinetics of Isomeric Forms of 4-Methoxyphenylnitroso Oxide. *Doklady Physical Chemistry*. 2005, 403(1), pp. 133-135.

- Chainikova E.M.; Safiullin R.L.; Spirikhin L.V. Abdullin M.F. A Revised Mechanism of Thermal Decay of Arylnitroso Oxides. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2012, 116(31), pp. 8142-8147.
- Chainikova E.M.; Yusupova A.R.; Khursan S.L.; Teregulova A.N.; Lobov A.N.; Abdullin M.F., et al. Interplay of Conformational and Chemical Transformations of Ortho-Substituted Aromatic Nitroso Oxides: Experimental and Theoretical Study. *The Journal of Organic Chemistry*. 2017, 82(15), pp. 7750-7763.
- Safiullin R.L.; Teregulova A.N.; Yarullin A.R.; Ovchinnikov M.Y. Khursan S.L. para-Substituent Effect on the Decay Kinetics of the Isomeric Forms of Aromatic Nitroso Oxides. *Kinetics and Catalysis*. 2022, 63(2), pp. 172-179.
- Khursan S.L.; Ovchinnikov M.Y.; Yarullin A.R.; Teregulova A.N. Safiullin R.L. Global Kinetics and Spectral Modeling of p-Methoxyphenyl Azide Photooxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2022, 126(44), pp. 8188-8195.
- Neese F. The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science*. 2012, 2(1), pp. 73-78.
- Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Computational Molecular Science*. 2018, 8(1), e1327.
- Neese F.; Wennmohs F.; Becker U. Ripplinger C. The ORCA quantum chemistry program package. *The Journal of Chemical Physics*. 2020, 152(22), pp. 224108.
- Frisch M.J.; Trucks G.W.; Schlegel H.B.; Scuseria G.E.; Robb M.A.; Cheeseman J.R., et al. *Gaussian 09 Rev. C.01*. Wallingford, CT2009.
- Head-Gordon M.; Rico R.J.; Oumi M. Lee T.J. A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions. *Chemical Physics Letters*. 1994, 219(1), pp. 21-29.
- Grimme S. Izgorodina E.I. Calculation of 0–0 excitation energies of organic molecules by CIS(D) quantum chemical methods. *Chemical Physics*. 2004, 305(1), pp. 223-230.
- Zheng J.; Xu X. Truhlar D.G. Minimally augmented Karlsruhe basis sets. *Theoretical Chemistry Accounts*. 2011, 128(3), pp. 295-305.
- Aquilante F.; Malmqvist P.-Å.; Pedersen T.B.; Ghosh A. Roos B.O. Cholesky Decomposition-Based Multiconfiguration Second-Order Perturbation Theory (CD-CASPT2): Application to the Spin-State Energetics of CoIII(diiminato)(NPh). *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2008, 4(5), pp. 694-702.
- Weigend F.; Kattannek M. Ahlrichs R. Approximated electron repulsion integrals: Cholesky decomposition versus resolution of the identity methods. *The Journal of Chemical Physics*. 2009, 130(16), pp. 164106.
- Head-Gordon M.; Maurice D. Oumi M. A perturbative correction to restricted open shell configuration interaction with single substitutions for excited states of radicals. *Chemical Physics Letters*. 1995, 246(1), pp. 114-121.
- Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L. The Chemistry of Nitroso Oxides, The Chemistry of Peroxides. *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, John Wiley & Sons Ltd, 2014, pp. 357-420.
- Hansch C.; Leo A. Taft R.W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chemical Reviews*. 1991, 91(2), pp. 165-195.

Сведения об авторах:

Овчинников Михаил Юрьевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химической физики Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: myuovchinnikov@anrb.ru

Яруллин Айдар Римович – младший научный сотрудник лаборатории химической кинетики Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: yarullin_aidar@mail.ru

Хурсан Сергей Леонидович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химической физики Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: khursansl@anrb.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Ovchinnikov Mikhail Yu. – PhD in Chemistry, Senior Scientific Employee, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: myuovchinnikov@anrb.ru

Yarullin Aidar R. – Junior Researcher, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: yarullin_aidar@mail.ru

Khursan Sergey L. – Doctor in Chemistry, Professor, Head of Laboratory of Chemical Physics, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: khursansl@anrb.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 12.10.2023; принята к публикации 15.12.2023
The article was submitted 12.10.2023; accepted for publication 15.12.2023*

Научная статья

УДК 547.596.2

doi: 10.17223/24135542/32/8

Практичное превращение (+)- δ -кадинола в (4RS)-7-гидроксикаламинены

Юлия Александровна Халилова¹, Лилия Халитовна Файзуллина²,
Фарид Абдуллович Валеев³

^{1, 2, 3} Уфимский институт химии Уфимского федерального
исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

¹ sinvmet@anrb.ru

² lfajzullina@yandex.ru

³ valeev@anrb.ru

Аннотация. Сесквитерпеновый спирт (+)- δ -кадинол, выделяемый из живицы кедра сибирского *Pinus sibirica* R. Mayr, в результате 2-стадийной последовательности путем высокоэффективного аллильного окисления действием $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$ превращен в α, β -ненасыщенный енон; на следующей стадии после обработки H_3PO_4 происходит ароматизация метилциклогексенового фрагмента с образованием диастереомерных (4RS)-7-гидроксикаламиненов, которые являются важными структурными блоками в ряде биологически активных аренов; общий выход (4RS)-7-гидроксикаламиненов на второй стадии составил 54%.

Ключевые слова: (+)- δ -кадинол, каламинен, аллильное окисление, дегидратация, ароматизация

Благодарности: Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме «Углеводы в синтезе хиральных карбо- и гетероциклических биологически активных соединений» 122031400259-1.

Для цитирования: Халилова Ю.А., Файзуллина Л.Х., Валеев Ф.А. Практичное превращение (+)- δ -кадинола в (4RS)-7-гидроксикаламинены // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 98–106. doi: 10.17223/24135542/32/8

Original article

doi: 10.17223/24135542/32/8

Practical conversion of (+)- δ -cadinol to (4RS)-7-hydroxycalaminenes

Yuliya A. Khalilova¹, Liliya K. Faizullina², Farid A. Valeev³

^{1, 2, 3} Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center,
Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

¹ sinyvet@anrb.ru

² lfajzullina@yandex.ru

³ valeev@anrb.ru

Abstract. The sesquiterpene alcohol (+)- δ -cadinol, isolated from the resin of the Siberian pine *Pinus sibirica* R. Mayr, as a result of a 2-stage sequence by highly efficient allylic oxidation by the action of $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$, is converted into an α, β -unsaturated enone; at the next stage after treatment with H_3PO_4 aromatization of the methylcyclohexene fragment occurs with the formation of diastereomeric (4RS)-7-hydroxycalamenenes, which are important structural blocks in a number of biologically active arenes; the total yield of (4RS)-7-hydroxycalamenenes at stage 2 was 54%.

Keywords: (+)- δ -cadinol, calaminene, allylic oxidation, dehydration, aromatization

Acknowledgments: The work was carried out in accordance with the research plan of the Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences on the topic "Carbohydrates in the synthesis of chiral carbo- and heterocyclic biologically active compounds" 122031400259-1.

For citation: Khalilova, Yu.A., Faizullina, L.Kh., Valeev, F.A. Practical conversion of (+)- δ -cadinol to (4RS)-7-hydroxycalamenenes. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 32, 98–106. doi: 10.17223/24135542/32/8

Введение

Среди бициклических сесквитерпеноидов, содержащих ментановый цикл, по количественному содержанию в природных объектах можно выделить (+)- δ -кадинол **1** [1–11]. К примеру, содержание этого сесквитерпенового спирта в живице сибирского кедра *Pinus sibirica* R. Mayr достигает 0,5%. Помимо растений, некоторые грибы *Clitocybe illudeus* продуцируют сесквитерпеноиды, имеющие кадиановый скелет. Штаммы *C. illudes*, растущие на агаровой пластине, продуцируют кристаллы, идентифицированные как (+)- δ -кадинол **1** [12]. (+)- δ -Кадинол **1** является перспективной хиральной матрицей для формирования гомологов терпеноидов более высокого порядка, обладающих ценными биологическими свойствами. Как синтетическая субъединица (+)- δ -кадинол **1** имеет 4 асимметрических центра, а *цис*-сочленение колец позволяет проводить превращения под высоким стереохимическим контролем. Свойства (+)- δ -кадинола **1** хорошо изучены [13–25]. Как хиральная матрица он использован, в частности, в формальном синтезе элеутезидов [26].

Методы

(1R,6S,7R,10S)-7-Изопропил-4,10-диметил-3-оксобицикло[4.4.0^{1,6}]дец-4-ен-10-ол (**2**). К раствору 0,30 г (1,35 ммоль) (+)- δ -кадинола (**1**) в 40,0 мл CH_2Cl_2 при интенсивном перемешивании добавили $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$, полученного

по методике [12] в 10,0 мл CH_2Cl_2 . Реакционная смесь перемешивалась в течение 20 ч (контроль по ТСХ), затем осадок отфильтровали, фильтрат промыли 5%-ным раствором HCl , органический слой сушили MgSO_4 , упарили, остаток хроматографировали на SiO_2 (петролейный эфир:этилацетат = 4:1). Выделили 0,297 г (93%) кетона (**2**), идентичного [27].

(5R,8S)-5-Изопропил-3,8-диметил-5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтален-ил-метансульфонат (3a) и **(5R,8R)-5-изопропил-3,8-диметил-5,6,7,8-тетрагидро-2-нафталенилметансульфонат (3b)**. К раствору 0,264 г (1,1 ммоль) кетона (**2**) в 5,0 мл CH_2Cl_2 , содержащего 1,2 мл (8,8 моль) триэтиламина (Et_3N) и каталитическое количество N,N -диметиламинопиридина (DMAP), при 0°C добавили 0,34 мл (4,4 ммоль) метансульфохлорида (MsCl) и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Затем в реакционную массу добавили лед и перемешивали 1 ч, экстрагировали CH_2Cl_2 ($3 \times 3,0$ мл), сушили CaCO_3 . Растворитель отогнали, остаток хроматографировали. Получили 0,026 г (8%) изомеров (**3a,b**) в соотношении $8R:[8S] = 2:1$. Масло. R_f 0,11 (петролейный эфир– EtOAc , 3:1). Спектр ЯМР ^1H , $8R:[8S]$, (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0,68 д (3H, CH_3 , J 6,8), 1,0 д (3H, CH_3 , J 6,8), [0,78 д (3H, CH_3 , J 6,8), 1,05 д (3H, CH_3 , J 6,8)], 1,45 с (3H, C^8CH_3), [1,47 с (3H, C^8CH_3), 2,2 с (3H, C^3CH_3), [2,21 с (3H, C^3CH_3)], 1,5–2,5 м (7H, CH , CH_2), [3,13 с (3H, SO_2CH_3), 3,17 с (3H, SO_2CH_3), 6,91 с (1H, C^1H), [6,92 с (1H, C^1H), [7,07 с (1H, C^4H), 7,11 с (1H, C^4H).

(5R,8S)-5-Изопропил-3,8-диметил-5,6,7,8-тетрагидро-2-нафталенол (4a) и **(5R,8R)-5-изопропил-3,8-диметил-5,6,7,8-тетрагидро-2-нафталенол (4b)**. Растворили 0,272 г (1,14 ммоль) кетона (**2**) в 2,0 мл H_3PO_4 и нагрели до 50°C . По окончании реакции (контроль методом ТСХ) реакционную массу разбавили H_2O , экстрагировали EtOAc ($3 \times 4,0$ мл), объединенные органические слои промыли NaHCO_3 , сушили MgSO_4 . Растворитель упарили, остаток хроматографировали на SiO_2 . Получили 0,145 г (58%) соединений (**4a,b**) в соотношении $8S:[8R] = 2:1$. Масло. $[\alpha]_D^{20} + 33,2^\circ$ (c 1,0, CH_3Cl). R_f 0,33 (петролейный эфир– EtOAc , 10:1). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3 400, 2 940, 2 890, 1 650, 1 610, 1 520, 1 500, 1 100, 900, 800, 870. ЯМР ^1H , $8R:[8S]$, (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0,74 д (3H, CH_3 , J 6,8), 1,01 д (3H, CH_3 , J 6,8), [0,80 д (3H, CH_3 , J 6,8), 1,04 д (3H, CH_3 , J 6,8)], 1,22 д (6H, C^8CH_3 , J 6,9), 1,28–1,40 м (2H, CHMe_2), 1,5–2,0 (8H, CH_2), 2,21 с (6H, C^3CH_3), 2,45–2,85 м (4H, C^8H , C^5H), 4,76 с (2H, OH), [6,58 с (1H, C^1H), 6,65 с (1H, C^1H), 6,98 с (1H, C^4H), [6,98 с (1H, C^4H)]. Спектр ^{13}C , $R:[8S]$, (δ , м.д.): 15,53 (C^3CH_3), [15,53 (C^3CH_3), 17,17 (CH_3), [17,53 (CH_3), [19,75 (C^6), 21,17 (CH_3), [21,34 (CH_3), 21,5 (C^6), 22,21 (C^8CH_3), [23,20 (C^8CH_3), [28,59 (C^7), 30,78 (C^7), 31,8 (CMe_2) [31,8 (CMe_2), [32,51 (C^8), 32,57 (C^8), 42,03 (C^5), [42,89 (C^5), 112,99 (C^1), [114,32 (C^1), 120,56 (C^3), [120,76 (C^3), 130,46 (C^4), [130,54 (C^4), [131,99 (C^{4a}), 132,2 (C^{4a}), [141,84 (C^{8a}), 142,07 (C^{8a}), [151,31 (C^2), 151,32 (C^2). Найдено, %: C 82,33; H 10,24. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$. Вычислено, %: C 82,52; H 10,16.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance III 500 MHz (500 МГц) с рабочими частотами 500,13 МГц (^1H) и 125,47 МГц (^{13}C) в CDCl_3 . Углы оптического вращения определены на поляриметре PerkinElmer-341. Температуры плавления определены на приборе Voetius

с визуальным устройством РНМК 05. Для аналитической ТСХ применены пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (Краснодар). Колоночная хроматография проведена с использованием силикагеля Macherey-Nagel 60 (размер частиц 0,063–0,2 мм).

Результаты и обсуждения

Дегидратация (+)- δ -кадинола **1** привлекательна в плане разработки короткого пути получения 7-гидроксикаламенена, представляющего семейство природных аннелированных фенолов, которые являются важными структурными блоками в ряде биологически активных аренов [28–30]. Известный эффективный синтез 7-гидроксикаламенена включает 3 стадии, в которых используются достаточно сложные реагенты [30]. Мы стремились разработать более простой и практичный способ получения этого аннелированного фенола.

Для создания в метилциклогексеновом фрагменте второй двойной связи, необходимой для его ароматизации, действием дипиридинийхромата ($\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$) на (+)- δ -кадиол **1** осуществили аллильное окисление и получили α,β -ненасыщенный кетон **2** с выходом 93%. Учитывая использование (+)- δ -кадинола в качестве хиральной матрицы в ряде синтезов, в частности элеутезидов [31], подобный высокий выход является беспрецедентным случаем в известных реакциях аллильного окисления [24, 26]. Следует, например, заметить, что при аллильном окислении (+)- δ -кадинола действием 3,5-диметилпиразолийхроматом (CrO_3 –3,5-DMP) α,β -ненасыщенный енон образуется с выходом 55% при конверсии 67% [30] (рис. 1).

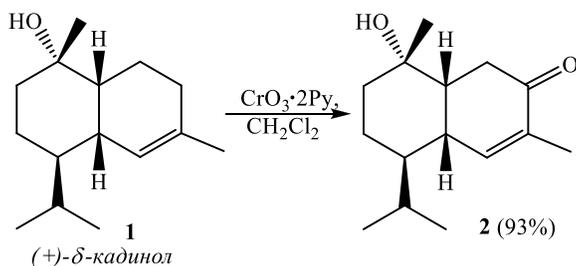


Рис. 1. Аллильное окисление (+)- δ -кадинола (**1**) с образованием α,β -ненасыщенного кетона (**2**)

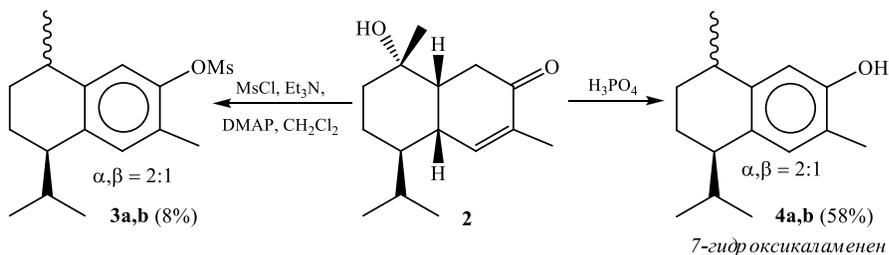


Рис. 2. Схема превращения бициклического енона (**2**) в диастереомерные мезитаты (**3a,b**) и диастереомерные (4*RS*)-7-гидроксикаламинены (**4a,b**)

Первая попытка 1-стадийного мезилирования-демезилирования [27] третичной гидроксильной группы бициклического енона **2** оказалась неэффективной и привела к диастереомерным мезилатам **3a,b** с выходом всего 8%. Традиционная дегидратация под действием H_3PO_4 в этом случае завершилась получением диастереомерных (4*RS*)-7-гидроксикаламененов **4a,b** с выходом 58% (рис. 2).

Заключение

Предложена простая и практичная 2-стадийная схема превращения (+)- δ -кадинола в (4*RS*)-7-гидроксикаламенены, которая включает новый способ эффективного аллильного окисления действием дипиридинийхромата в α,β -ненасыщенный енон и дегидратацию последнего с выходом 58% под действием H_3PO_4 .

Список источников

1. Westfelt L. (-)-Torreyol (δ -Cadinol) // Acta Chem. Scand. 1966. Vol. 20 (10). P. 2893–2894.
2. Motl O., Sykora V., Herout V., Sorm F. On Terpenes. LXXXVI The structure of two crystalline cadinols // Collections Czechoslov. Chem. Commun. 1958. Vol. 23. P. 1297–1306.
3. Пентегова В.А., Мотл О., Героут В. Состав нейтральной части живицы кедра сибирского (*Pinus Sibirica* R. Mayr) // Collection Czechoslov. Chem. Commun. 1961. Vol. 26. P. 1362–1372.
4. Lin Y.T., Cheng Y.S., Kuo Y.H. Extractive components from the wood of Taiwan *Cryptomerioides hayata*: a new sesquiterpene keto alcohol, cadinane-3-ene-9 α -ol-2-one // Tetrahedron Letters. 1968. № 36. P. 3881–3882.
5. Пентегова В.А., Мотл О., Героут В. О выделении (+)- δ -кадинола из живицы *Pinus sibirica* R. Mayr. и его идентичности с торреолом и сесквигайолом // Доклады АН СССР. 1961. Т. 138, № 4. С. 850–851.
6. Дубовенко Ж.В., Пентегова В.А. О стереохимии (+)- δ -кадинола и его производных // Известия СО АН СССР. Сер. химических наук. 1968. № 12. С. 110–114.
7. Lin Y.T., Cheng Y.S., Kuo Y.H. The Structure of δ -Cadinol – Amorphan-3-ene-9 β -ol // Tetrahedron. 1971. Vol. 27. P. 5337–5341.
8. Гатилов Ю.В., Дубовенко Ж.В. Исследование конформации сесквитерпенового спирта δ -кадинола методом атом-атомных потенциалов // Химия природных соединений. 1979. № 2. С. 234–235.
9. Резвухин А.И., Хан В.А., Дубовенко Ж.В. Спектроскопия ЯМР¹³С природных соединений. Исследование конформации сесквитерпенового спирта δ -кадинола // Известия Академии наук СССР. Сер. химическая. 1975. № 6. С. 1310–1314.
10. Ткачев А.В., Денисов А.Ю. Конформация (+)- δ -кадинола в растворе // Химия природных соединений. 1990. № 5. С. 635–638.
11. Резвухин А.И., Бабкин В.А., Дубовенко Ж.В. Применение трис(дипивалоилметаната)европия (III) для индуцирования парамагнитных сдвигов в спектрах ПМР при изучении конформации δ -кадинола // Журнал органической химии. 1972. Т. 8, № 11. С. 2232–2235.
12. Ayer W.A., Browne L.M. Terpenoid metabolites of mushrooms and related basidiomycetes // Tetrahedron. 1981. Vol. 37. P. 2199–2248.
13. Nagasampagi B.A., Yankov L., Dev S. Sesquiterpenoides from the *Cedrella Toona* Roxb, Partial synthesis of T-muurolol, T-cadinol and cubenol; Structures of δ -cadinene and δ -cadinol // Tetrahedron Letters. 1968. № 16. P. 1913–1918.

14. Herout V., Sýkora V. The chemistry of cadinenes and cadinol // *Tetrahedron*. 1958. Vol. 4. P. 246–255.
15. Hanuš L.O., Řezanka T., Dembitsky V.M., Moussaieff A. Myrrh-*Commiphora* Chemistry // *Biomed.Papers*. 2005. Vol. 149 (1). P. 3–28.
16. Caine D., Frobese S. The photochemimicale total synthesise of (±)-3-oxo-α-cadinol and (±)-α-cadinol // *Tetrahedron Letters*. 1977. №. 36. P. 3107–3110.
17. Hosomi A., Iguchi H., Sasaki J., Sakurai H. Highli regioselective Diels-Alder reactions of 2-trimethylsilylmethyl-1,3-butadiene catalyzed by a Lewis acid and applications to syntheses of terpenes // *Tetrahedron Letters*. 1982. Vol. 23 (5). P. 551–554.
18. Nagashima F., Asakawa Y. Sesqui- and diterpenoides from two Japanese and three European liverworts // *Phytochemistry*. 2001. Vol. 56. P. 347–352.
19. Цыпышева И.П., Кунакова А.М., Спирихин Л.В., Валеев Ф.А., Толстиков Г.А. Озонолитическое вицинальное гидроксילирование 3-бензилокси-производного (+)-δ-кадинола // *Журнал органической химии*. 2001. Т. 37 (11). С. 1736–1737.
20. Толстиков Г.А., Кунакова А.М., Цыпышева И.П., Валеев Ф.А. (+)-δ-Кадинал как перспективное исходное соединение в синтезе элеутезидов // *Известия Академии наук. Сер. химическая*. 2001. № 9. С. 1618–1620.
21. Кунакова А.М., Цыпышева И.П., Валеев Ф.А., Толстиков Г.А. Подходы к формированию элеутезидного ядра на основе (+)-δ-кадинола // *Химия природных соединений*. 2001. № 5. С. 417–418.
22. Кунакова А.М., Цыпышева И.П., Шитикова О.В., Спирихин Л.В., Валеев Ф.А., Толстиков Г.А. Синтез элеутезидного ядра из (+)-δ-кадинола: построение боковых цепей при ментановом цикле // *Химия природных соединений*. 2002. № 2. С. 129–134.
23. Валеев Ф.А., Цыпышева И.П., Кунакова А.М., Толстиков Г.А. Новый подход к ключевым синтонам, используемым в синтезе элеутезидов // *Доклады Академии наук*. 2002. Т. 382, № 6. С. 781–784.
24. Валеев Ф.А., Цыпышева И.П., Кунакова А.М., Толстиков Г.А., Спирихин Л.В., Шитикова О.В., Краснослободцева О.Ю. Особенности функционализации аллильного фрагмента (+)-δ-кадинола // *Журнал органической химии*. 2004. Т. 40, № 3. С. 368–375.
25. Краснослободцева О.Ю., Валеев Ф.А., Шитикова О.В., Толстиков Г.А. Блокирование внутримолекулярных реакций (+)-δ-кадинола // *Журнал органической химии*. 2006. Т. 42, № 9. С. 1341–1343.
26. Краснослободцева О.Ю., Спирихин Л.В., Толстиков Г.А., Валеев Ф.А. Внутримолекулярная оксациклизация как альтернатива использованию защитных групп в синтезе элеутезидных интермедиатов // *Башкирский химический журнал*. 2007. Т. 14, № 2. С. 76–82.
27. Yadav J.S., Mysorekar S.V. A facile conversion of tertiary alcohols to olefins // *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Org. Chem*. 1989. Vol. 19. P. 1057–1060.
28. Sorm F., Veres K., Herout V. On Terpenes. XXXVI The constitution of calamenene // *Collections Czechoslov. Chem. Commun*. 1953. Vol. 18. P. 106–115.
29. Takaki K., Okada M., Ohsugi M., Yamada M., Negoro K. Reactions of 3-(Phenylthio)-3-buten-2-one with cycloalkanones. A new approach to fused phenols // *J. Org. Chem*. 1982. Vol. 47. P. 1200–1205.
30. Takaki K., Ohsugi M., Okada M., Yasumura M., Negoro K. Reaction of 3-Phenylthiobut-3-en-2-one. Part 4. Novel and Efficient Synthesis of 7-Hydroxycalamenene, Ferruginol, and D-Homoestrone // *J. Chem. Soc. Perkin Trans*. 1984. I. P. 741–745.
31. Кунакова А.М., Толстиков Г.А., Цыпышева И.П., Валеев Ф.А. Воробьев А.В. Аллильное окисление (+)-δ-кадинола // *Вестник УТИС*. 2001. № 2. С. 109–112.

References

1. Westfelt L. (-)-Torreyol (δ-Cadinol) // *Acta Chem. Scand*. 1966. V.20. №.10. P.2893–2894.

- Motl O., Sykora V., Herout V. and Sorm F. On Terpenes. LXXXVI The structure of two crystalline cadinols // *Collections Czechoslov. Chem. Commun.* 1958. V.23. P. 1297-1306.
- Pentegova V.A., Motl O., Gerout V. Composition of the neutral part of Siberian cedar sap (*Pinus Sibirica* R.Mayr) // *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 1961. V.26. P.1362-1372.
- Lin Y.T., Cheng Y.S., Kuo Y.H. Extractive components from the wood of Taiwania *Cryptomerioides* hayata: a new sesquiterpene keto alcohol, cadinane-3-ene-9 α -ol-2-one // *Tetrahedron Letters.* 1968. № 36. P. 3881-3882.
- Pentegova V.A., Motl O., Gerout V. On the isolation of (+)- δ -cadinol from oleoresin *Pinus sibirica* R. Mayr. and its identity with torreol and sesquigaiol // *Reports of the USSR Academy of Sciences.* 1961. Vol. 138. No. 4. P. 850-851.
- Dubovenko Zh.V., Pentegova V.A. On the stereochemistry of (+)- δ -cadinol and its derivatives // *Izvestiya SB AS USSR, series of chemical Sciences.* 1968. No. 12. P. 110-114.
- Lin Y.T., Cheng Y.S., Kuo Y.H. The Structure of δ -Cadinol – Amorphan-3-ene-9 β -ol // *Tetrahedron.* 1971. V.27. P. 5337-5341.
- Gatilov Yu.V., Dubovenko Zh.V. Investigation of the conformation of sesquiterpene alcohol δ -cadinol by the method of atom-atomic potentials // *Chemistry of Nature Soedinus.* 1979. No.2. P. 234-235.
- Rezvukhin A.I., Khan V.A., Dubovenko J.V. ¹³C NMR spectroscopy of natural compounds. Investigation of the conformation of sesquiterpene alcohol δ -cadinol // *Izv. Academy of Sciences of the USSR, Ser.chem.* 1975. No.6. P. 1310-1314.
- Tkachev A.V., Denisov A.Yu. Conformation of (+)- δ -cadinol in solution // *Chemistry of Nature Soedinus.* 1990. No. 5. P. 635-638.
- Rezvukhin A.I., Babkin V.A., Dubovenko J.V. The use of europium (III) tris(dipivaloyl methanate) for inducing paramagnetic shifts in PMR spectra in the study of the conformation of δ -cadinol // *Journal of Organ Chemistry.* 1972. Vol. 8. No.11. pp. 2232-2235.
- Ayer W.A., Browne L.M. Terpenoid metabolites of mushrooms and related basidiomycetes // *Tetrahedron.* 1981. V.37. P. 2199-2248.
- Nagasampagi B.A., Yankov L., Dev S. Sesquiterpenoides from the *Cedrella Toona* Roxb, Partial synthesis of T-muurolol, T-cadinol and cubenol; Structures of δ -cadinene and δ -cadinol // *Tetrahedron Letters.* 1968. № 16. P. 1913-1918.
- Herout V., Sýkora V. The chemistry of cadinenes and cadinols // *Tetrahedron.* 1958. V. 4. P. 246-255.
- Hanuš L.O., Řezanka T., Dembitsky V.M., Moussaieff A. Myrrh-*Commiphora* Chemistry // *Biomed. Papers.* 2005. V. 149. № 1. P. 3-28.
- Caine D., Frobese S. The photochemimicale total synthesise of (\pm)-3-oxo- α -cadinol and (\pm)- α -cadinol // *Tetrahedron Letters.* 1977. №. 36. P. 3107-3110.
- Hosomi A., Iguchi H., Sasaki J., Sakurai H. Highli regioselective Diels-Alder reactions of 2-trimethylsilylmethyl-1,3-butadiene catalyzed by a Lewis acid and applications to syntheses of terpenes // *Tetrahedron Letters.* 1982. V. 23. №. 5. P. 551-554.
- Nagashima F., Asakawa Y. Sesqui- and diterpenoides from two Japanese and three European liverworts // *Phytochemistry.* 2001. V. 56. P. 347-352.
- Tsypysheva I.P., Kunakova A.M., Spirikhin L.V., Valeev F.A., Tolstikov G.A. Ozonolytic vicinal hydroxylation of 3-benzyloxy derivative (+)- δ -cadinol // *Journal of Organ Chemistry.* 2001. Vol. 37. No. 11. P. 1736-1737.
- Tolstikov G.A., Kunakova A.M., Tsypysheva I.P., Valeev F.A. (+)- δ -cadinol as a promising starting compound in the synthesis of eleutesides // *Izvestiya AN. Ser. chem.* 2001. No. 9. P. 1618 – 1620
- Kunakova A.M., Tsypysheva I.P., Valeev F.A., Tolstikov G.A. Approaches to the formation of an eleutezide nucleus based on (+)- δ -cadinol // *Chemistry of Nature Soedinus.* 2001. No. 5. p. 417-418.

22. Kunakova A.M., Tsypysheva I.P., Shitikova O.V., Spirikhin L.V., Valeev F.A., Tolstikov G.A. Synthesis of the eleutezide nucleus from (+)- δ -cadinol: construction of side chains during the mentane cycle // *Chemistry of Nature Soedinus*. 2002. No. 2. P. 129 - 134.
23. Valeev F.A., Tsypysheva I.P., Kunakova A.M., Tolstikov G.A. A new approach to key syntones used in the synthesis of eleutesides // *Reports of the Academy of Sciences*. 2002. Vol. 382. No. 6. P. 781 - 784.
24. Valeev F.A., Tsypysheva I.P., Kunakova A.M., Tolstikov G.A., Spirikhin L.V., Shitikova O.V., Krasnoslobodtseva O.Yu. Features of the functionalization of the allyl fragment (+)- δ -cadinol // *Journal of Organ Chemistry*. 2004. Vol. 40. No. 3. P. 368-375.
25. Krasnoslobodtseva O.Yu., Valeev F.A., Shitikova O.V., Tolstikov G.A. Blocking of intramolecular reactions of (+)- δ -cadinol // *Journal of Organ Chemistry*. 2006. Vol. 42. No. 9. P. 1341-1343.
26. Krasnoslobodtseva O.Yu., Spirikhin L.V., Tolstikov G.A., Valeev F.A. Intramolecular oxacyclization as an alternative to the use of protective groups in the synthesis of eleutezide intermediates // *Bashkir Chemical Journal*. 2007. Vol. 14. No. 2. P. 76-82.
27. Yadav J.S., Mysorekar S.V. A facile conversion of tertiary alcohols to olefins // *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Org. Chem.* 1989. V. 19. P. 1057-1060.
28. Sorm F., Veres K., Herout V. On Terpenes. XXXVI The constitution of calamenene // *Collections Czechoslov. Chem. Commun.* 1953. V. 18. P. 106-115.
29. Takaki K., Okada M., Ohsugi M., Yamada M., Negoro K. Reactions of 3-(Phenylthio)-3-buten-2-one with cycloalkanones. A new approach to fused phenols // *J. Org. Chem.* 1982. 47. P. 1200-1205.
30. Takaki K., Ohsugi M., Okada M., Yasumura M., Negoro K. Reaction of 3-Phenylthiobut-3-en-2-one. Part 4. Novel and Efficient Synthesis of 7-Hydroxycalamenene, Ferruginol, and D-Homoestrone // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*. 1984. P. 741-745.
31. Kunakova A.M., Tolstikov G.A., Tsypysheva I.P., Valeev F.A., Vorobyev A.V. Allyl oxidation of (+)- δ -cadinol (Allilnoe okislenie (+)- δ -kadinola) // *Vestnik UTIS*. 2001. Vol. 2. P. 109-112.

Сведения об авторах:

Халилова Юлия Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: sinvmet@anrb.ru

Файзуллина Лилия Халитовна – доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: lfajzullina@yandex.ru

Валеев Фарид Абдуллович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией фармакофорных циклических систем Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: valeev@anrb.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Khalilova Yuliya A. – Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: sinvmet@anrb.ru

Fajzullina Liliya Kh. – Associate Professor, Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: lfajzullina@yandex.ru

Valeev Farid A. – Doctor of Chemistry, Professor, Chief Researcher, Head of the Laboratory of Pharmacophoric Cyclic Systems Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: valeev@anrb.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 12.10.2023; принята к публикации 15.12.2023

The article was submitted 12.10.2023; accepted for publication 15.12.2023

Научная статья

УДК 678.632'362-13:678.746.222:66.092

doi: 10.17223/24135542/32/9

Тепло- и термостойкость (со)полиарилефталидов и их сополимеров со стиролом

**Роза Хайбулловна Юмагулова¹, Тагир Айратович Янгиров²,
Альфия Равкатовна Аюпова³, Елена Михайловна Захарова⁴,
Владимир Александрович Крайкин⁵**

*1, 2, 3, 4, 5 Уфимский институт химии Уфимского федерального
исследовательского центра РАН, Уфа, Россия*

¹ jmagulova@anrb.ru

² tagiryangirov@gmail.com

³ kutusheva96@mail.ru

⁴ lena991999@mail.ru

⁵ vkrajkin@mail.ru

Аннотация. Проведены исследования тепло- и термостойкости серии (со)полиарилефталидов (ПАФ) дифенилоксидного ряда с различным мольным соотношением арилефталид- и арилендифталидных групп и их сополимеров со стиролом (СП). Синтез (со)полиарилефталидов ПАФ1–ПАФ12 осуществляли поликонденсацией смеси с различным соотношением 3,3'-бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталаида и дифенилоксида с псевдохлорангидридом 4,4'-бис-(2-карбоксібенозил)дифенилоксида по реакции электрофильного замещения в присутствии $SbCl_5$. Макромолекулы (со)полиарилефталидов ПАФ1–ПАФ12 содержат в основной цепи фталидные и дифталидные группы, чередующиеся с дифенилоксидными фрагментами. Образцы ПАФ1–ПАФ12 были использованы в качестве макроинициаторов термической полимеризации стирола. Нагреванием смеси ПАФ и стирола (Ст) в соотношении (мас. %) 1:9 (в течение 4,5 и 7 ч) и 3:2 (в течение 7 ч) при 120°C в циклогексаноне была получена серия арилефталид-стирольных сополимеров (СП1–СП16). Образцы СП1–СП16 представляют собой блок-сополимеры, в которых полистирольные фрагменты чередуются с арилефталидными блоками, длина которых зависит от строения исходных ПАФ и продолжительности полимеризации. Методами ТГА и ДСК изучены термические характеристики как (со)полиарилефталидов ПАФ1–ПАФ12, так и сополимеров СП1–СП16. Установлено, что термическая деструкция образцов ПАФ в зависимости от соотношения фталидных и дифталидных групп начинается в интервале 340–460°C, а их плавление происходит при 260–270°C. Начальный этап термического разложения образцов ПАФ1–ПАФ12 связан с распадом лактонных циклов дифталидных групп при ~ 350°C. Энтальпия деструкции при указанной температуре изменяется от 0 до –32 Дж/г по мере увеличения удельного содержания арилендифталидных групп в цепи. Согласно результатам ТГА температура начала разложения арилефталид-стирольных сополимеров на 40 ÷ 60°C выше, чем у гомополистирола (300°C). Анализ кривых ДСК сополимеров СП1–СП16 показал, что у них отсутствует точка плавления, а их распад протекает с эндотермическим эффектом, который различается в зависимости от строения сополимера, но всегда ниже, чем у гомополистирола (918,9 Дж/г).

Ключевые слова: сополиариленфталиды, стирол, термоиницированная полимеризация, термогравиметрия, калориметрия

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме «Синтез и свойства (co)полиариленфталидов с различным типом присоединения фталидных групп (“голова к голове” и “голова к хвосту”))» (№ 122031400279-9, FMRS-2022-0049) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН и Уфимского университета науки и технологий.

Для цитирования: Юмагулова Р.Х., Янгиров Т.А., Аюпова А.Р., Захарова Е.М., Крайкин В.А. Тепло- и термостойкость (co)полиариленфталидов и их сополимеров со стиролом // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 107–121. doi: 10.17223/24135542/32/9

Original article

doi: 10.17223/24135542/32/9

Heat and heat resistance (co) of polyarylene phthalides and their copolymers with styrene

**Roza Kh. Yumagulova¹, Tagir A. Yangirov², Alfiya R. Ayupova²,
Elena M. Zakharova³, Vladimir A. Kraikin⁵**

*^{1, 2, 3} Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center,
Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia*

¹ jmagulova@anrb.ru

² tagiryangirov@gmail.com

³ kutusheva96@mail.ru

⁴ lena991999@mail.ru

⁵ vkrajkin@mail.ru

Abstract. Studies have been carried out on the heat and thermal stability of a series of (co)polyarylene phthalides (PAPs) of the diphenyl oxide series with different molar ratios of arylene-phthalide and arylene-diphthalide groups and their copolymers with styrene (SP). The synthesis of (co)polyarylene-phthalides PAP1-PAP12 was carried out by polycondensation of a mixture with different ratios of 3,3'-bis-(4-phenoxyphenyl)-3,3'-diphthalide and diphenyloxide with pseudoacid chloride of 4,4'-bis-(2-carboxybenzoyl)diphenyloxide by electrophilic substitution reaction in the presence of SbCl₅. Macromolecules of (co)polyarylene phthalides PAP1-PAP12 contain phthalide and diphthalide groups in the main chain, alternating with diphenyl oxide fragments. Samples PAP1-PAP12 were used as macroinitiators for the thermal polymerization of styrene. By heating a mixture of PAP and styrene (St) in a ratio (wt.%) of 1:9 (for 4.5 and 7 hours) and 3:2 (for 7 hours) at 120°C in cyclohexanone, a series of arylene-phthalide-styrene copolymers was obtained (SP1-SP16). Samples SP1-SP16 are block copolymers in which polystyrene fragments alternate with arylene-phthalide blocks, the length of which depends on the structure of the initial PAP and the duration of polymerization. The thermal characteristics of both (co)polyarylene phthalides PAP1-PAP12 and copolymers SP1-SP16 were studied using TGA and DSC methods. It has been established that the thermal destruction of PAP samples, depending on the ratio of

phthalide and diphtalide groups, begins in the range of 340–460°C, and their melting occurs at 260–270°C. The initial stage of thermal decomposition of the PAP1-PAP12 samples is associated with the decomposition of the lactone rings of diphtalide groups at ~350°C. The enthalpy of destruction at the indicated temperature varies from 0 to –32 J/g as the specific content of arylenedifthalide groups in the chain increases. According to the TGA results, the temperature of the onset of decomposition of arylene-phthalide-styrene copolymers is 40 ÷ 60°C higher than that of homo-polystyrene (300°C). Analysis of the DSC curves of copolymers SP1-SP16 showed that they do not have a melting point, and their decomposition occurs with an endothermic effect, which varies depending on the structure of the copolymer, but is always lower than that of homo-polystyrene (918.9 J/g).

Keywords: copolyarylene-phthalides, styrene, thermoinitiated polymerization, thermogravimetry, calorimetry

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the State assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation on the topic “Synthesis and properties of (co)polyarylene phthalides with different types of addition of phthalide groups (“head to head” and “head to tail”)” (No. 122031400279-9, FMRS-2022-0049) using the equipment of the Center for Collective Use “Chemistry” of the Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences and the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Ufa University of Science and Technology”.

For citation: Yumagulova, R.Kh., Yangirov, T.A., Ayupova, A.R., Zakharova, E.M., Kraikin V.A. Heat and heat resistance (co) of polyarylene phthalides and their copolymers with styrene. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 32, 107–121. doi: 10.17223/24135542/32/9

Введение

Среди полимеров с повышенной теплостойкостью особое положение занимают кардовые полигетероарилены (ПГА). В [1, 2] представлен обширный материал, содержащий более 300 работ по синтезу, структуре и свойствам, в том числе и термическим, различных ПГА (полиарилаты, ароматические простые полиэфиры, полиамиды, полиоксадиазолы и др.). Комплекс уникальных физико-механических и физико-химических характеристик полиарилефталидов (ПАФ) [3–7] и полиарилендифталидов (ПАДФ) [8–10], выгодно отличает эти соединения среди других ПГА.

При исследовании полидифенилефталидов (бром-, хлорзамещенного) и полифениленоксидфталидов в широком диапазоне температур на воздухе и в вакууме показано, что эти соединения обладают всеми качествами, предъявляемыми к тепло- и термостойким материалам [11–20]. Установлено, что их деструкция сопровождается разрывом основной цепи, межмолекулярной сшивкой и выделением газообразных продуктов. Отмечается, что стабильность фталидного цикла неодинакова и определяется химическим строением основной цепи и активностью радикалов, образующихся при термораспаде боковых фталидных групп. Приведенные в [21] данные позволяют целенаправленно подходить к выбору полиарилефталидов для конкретных

областей применения и осуществлять контролируемую термическую модификацию с целью получения продуктов с заданными параметрами и свойствами. Так, различие в свойствах ПАФ и ПАДФ [22] стимулировало работы по синтезу ариленфталид-арилendifталидных сополимеров с регулируемой морфологической структурой, физико-механическими и термическими характеристиками.

В последние два десятилетия проводится изучение свойств не только самих ПГА, но и их сополимеров с различными виниловыми мономерами [23–33]. Для оценки перспективности применения ароматически-алифатических сополимеров необходимым этапом исследований является изучение их термических характеристик.

Наиболее подробно изучены сополимеры на основе полиимидов (ПИ). Методом ДСК определена температура стеклования T_g и выполнен ТГА-анализ молекулярных полимерных щеток, представляющих собой привитые сополимеры с ковалентно-присоединенными к основным ПИ-цепям боковыми поливиниловыми цепями [23, 24].

При изучении тепло- и термостойкости сополимеров на основе полиакрилатов и фторированного кардового ПИ и других ПГА термомеханическим методом и методом динамического ТГА на воздухе установлено, что T_g и термостойкость сополимеров выше, чем у виниловых полимеров [25, 26]. Аналогичными характеристиками обладают сополимеры на основе фтор-(мет)акрилатов и фторированного ПИ [27]. Радикальной полимеризацией стирола, а также сополимеризацией его с ММА в присутствии фторированных ПГА разного строения синтезированы полимеры, отличающиеся по термическим свойствам (термомеханический анализ) от гомополимеров [28]. По данным термомеханических измерений показано, что введение ароматических ПИ не влияет на T_g сополимеров ММА с аллилметакрилатом, но при этом возрастает температура начала разложения сшитого сополимера [29]. В дальнейшем отсутствие влияния ароматического ПИ на T_g обнаружено и в случае сополимеров ММА с биненасыщенными сомономерами различной природы, установлено повышение температуры на 30°C, при которой наблюдается потеря 10% массы образца [30]. Для сополимеров ММА и этилакрилата, синтезированных реакцией фотополимеризации, показано, что влияние высоко- и низкомолекулярного ПИ, полиарилата и диимида на термостойкость сополимеров с этилакрилатом не столь значительно, как с ПММА [31]. Для ПС и ПММА, полученных в присутствии ПИ с алифатическим фрагментами в основной цепи, которые использованы вместо дорогостоящих фторированных ПИ [32], термомеханический метод показал, что их T_g практически не отличается от T_g немодифицированных гомополимеров. При этом термостойкость ПММА растет на 5–85°C, а в случае ПС незначительно, и в некоторых случаях приводит даже к уменьшению. Установлено, что температура начала разложения возрастает с уменьшением доли алифатических фрагментов в ПИ. Оценены термические свойства поливинилпирролидона (ПВП), полученного радикальной полимеризацией в массе мономера, содержащего растворенные ПИ, ароматический полиамид и полиарилат [33].

Полученные результаты демонстрируют в ряде случаев незначительное повышение теплостойкости синтезированных полимеров по сравнению с гомо-ПВП. Методом динамического ТГА установлено, что по термостойкости полученные сополимеры не отличаются от гомо-ПВП, резкое понижение массы всех образцов отмечено в области 360–370°C.

Ранее мы показали [34, 35], что (со)полиарилефталаты дифенилоксидного ряда с различным мольным соотношением арилфталид- и арилендифталидных групп выступают в роли инициаторов и ингибиторов радикальной полимеризации стирола (Ст). Одновременное протекание этих реакций приводит к образованию блок-сополимеров, склонных к микрофазному разделению. В данной работе методами ДСК и ТГА определены тепло- и термостойкость (со)полиарилефталатов дифенилоксидного ряда и их сополимеров со стиролом и изучено влияние химического состава на энтальпию деструкции.

Экспериментальная часть

Синтез ПАФ1–ПАФ12 [22]. Сополиарилефталаты ПАФ1–ПАФ12 синтезировали по следующей общей методике (в качестве примера описан синтез сополимера ПАФ5). В подключенную к аргонной линии трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и воздушным холодильником со счетчиком пузырьков, загружали 0,63565 г 3,3'-бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталата (1,055 ммоль), 0,17955 г дифенилоксида (1,055 ммоль), 1,06185 г дихлорангидрида 4,4'-бис-(2-карбоксистбензоил)дифенилоксида (2,110 ммоль) и 4,5 мл нитробензола. Реакционную смесь при перемешивании нагревали до 70–90°C и вносили 0,027 мл $SbCl_5$ (0,21 ммоль), после чего перемешивание продолжали при постоянном токе аргона в течение 12 ч (при 70°C) или 10 ч (при 90°C). По окончании синтеза в реакционную массу добавляли сначала 2 мл ДМФА, затем 15 мл хлороформа, перемешивали и выливали в 5-кратный избыток спирта. Высаженный полимер отфильтровывали, промывали спиртом и сушили при 100°C до постоянной массы.

Молекулярные массы образцов ПАФ1–ПАФ12 составляли $M_w = (13 \div 99) \times 10^3$, $M_n = (6 \div 28) \times 10^3$.

Синтез сополимеров стирола с ПАФ [34, 35]. Стирол (ACROS ORGANICS) очищали от ингибитора на колонке с окисью алюминия с последующей двукратной перегонкой в вакууме. Использовали фракцию с $T_{кип} = (69 \pm 1)^\circ C$ (50 Торр). Полимеризацию реакционной смеси, состоящей из стирола (1 г) и ПАФ (100 мг), растворенного в циклогексаноне (3 мл), проводили в течение 7 ч при $120 \pm 0,05^\circ C$ в запаянных вакуумированных ампулах. Полимеры, состоящие из двух несмешивающихся фракций, разделяли декантацией, обе фракции по отдельности высаживали в метанол, все осадки выделяли фильтрованием через мембранные фильтры (Nylon 66 Membranes 0,45 $\mu m \times 47 mm$), промывали на фильтре метанолом, сушили до постоянного веса. Аналогично были получены СП при продолжительности реакции полимеризации 4,5 ч и при соотношении ПАФ:Ст = 3:2.

Молекулярные массы образцов ариленфталид-стирольных сополимеров составляли $M_w = (21 \div 89) \times 10^3$, $M_n = (7 \div 36) \times 10^3$.

Методы исследования

Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе MOM Q-1000 (MOM, Венгрия) при скорости нагрева 5 град/мин в инертной среде.

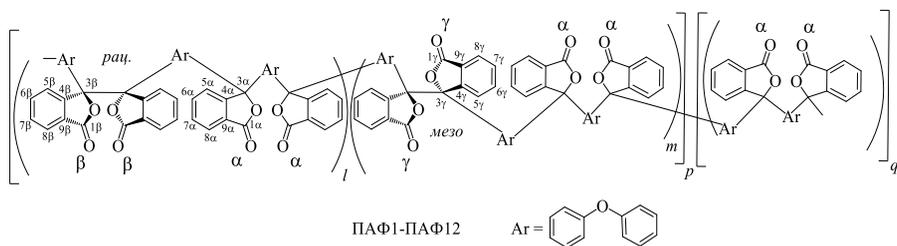
Калориметрические измерения проводили на приборе DSC 214 Polyma (NETZSCH-Gerätebau GmbH, ФРГ) в инертной среде (N_2 , 40 мл/мин) в диапазоне $-70 \div 550^\circ C$ при скорости нагрева 10,0 К/мин. Использовали образцы массой 1–6 мг.

ИК-спектры регистрировали на приборе Shimadzu IR Prestige-21 (Shimadzu, Япония) в диапазоне $400\text{--}4\,000\text{ см}^{-1}$ в пленках (ПАФ1–ПАФ12) или в хлороформных растворах в неразборных жидкостных кюветах с окнами из КВг толщиной 1,06 мм (СП1–СП12).

Молекулярную массу полимеров определяли методом ГПХ с калибровкой по полистиролу на жидкостном хроматографе «Маэстро ВЭЖХ» (Interlab, Россия), температура разделения $30^\circ C$, элюент – ТГФ.

Результаты и обсуждение

В работе была использована серия (со)полиариленфталидов ПАФ1–ПАФ12, в которых дифениленоксидные фрагменты чередуются либо с одиночными (α) фталидными циклами (в q -звеньях), либо с одиночными и двумя смежными и фталидными циклами в рацемической (β) и мезо- (γ) конфигурации (в p -звеньях) [22]:



$p = 0, 1, 2, 4, 10$; $q = 0, 1, 2, 4, 7, 10, 15, 20$

Состав полимеров ПАФ1–ПАФ12 (соотношение p - и q -звеньев, относительное содержание одиночных и сдвоенных фталидных групп) приведен в табл. 1.

По данным ДСК, термической деструкции представленных на схеме (со)полиариленфталидов предшествуют эндотермические процессы плавления. Температуры начала плавления ($T_{пл}$) сополимеров ПАФ1–ПАФ12 незначительно меняются при изменении их состава и возрастают от 260 до $270^\circ C$ (табл. 2) по мере увеличения удельного содержания дифталидных групп. Во всех случаях (кроме полимера ПАФ12) эндотермические пики на

кривых ДСК, соответствующие плавлению кристаллических фаз, частично перекрываются экзотермическими пиками (с максимумами при $\approx 350^\circ\text{C}$), соответствующими процессам распада β - и γ -фталидных циклов (рис. 1, а).

Таблица 1

Состав (со)полиарилефталидов (ПАФ) и характеристики полученных на их основе арилфталид-стирольных сополимеров (СП)

ПАФ	$p:q$	$(\beta + \gamma)/\alpha$	СП	Конверсия стирола, %	Звеньев Ст(Фт), мас. % ^d	Содержание Ст ^c , моль ^d	$T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	ΔH_p , Дж/г
ПАФ:стирол = 1:9 (45 мас. %)								
ПАФ1	1:0	1,000	СП1	42 ^a	81(19) ^a	22 ^a	380	852
			СП1	63	86(14)	17	345	1 100
ПАФ2	10:1	0,910	СП2	38 ^a	80(20)	20 ^a	370	794
			СП2А	50 ^b	88(12)	38	–	–
			СП2Б		54(46)	6	–	–
ПАФ3	4:1	0,800	СП3	46	85(15)	25	370	731
ПАФ4	2:1	0,670	СП4А	58 ^b	90(10)	37	365	797
			СП4Б		53(47)	5	340	505
ПАФ5	1:1	0,500	СП5	43 ^a	82(18) ^a	17 ^a	380	752
			СП5А	49 ^b	89(11)	30	370	928
			СП5Б		46(54)	3	340	458
ПАФ6	1:2	0,330	СП6	47	86(14)	21	355	925
ПАФ7	1:4	0,200	СП7	49	80(20)	13	360	752
ПАФ8	1:7	0,125	СП8А	40 ^b	94(6)	46	360	1 373
			СП8Б		49(51)	3	370	532
ПАФ9	1:10	0,091	СП9	38 ^a	79(21) ^a	12 ^a	360	752
			СП9А	45 ^b	92(8)	35	350	803
			СП9Б		45(55)	2	370	799
ПАФ10	1:15	0,063	СП10А	59 ^b	93(7)	40	340	815
			СП10Б		56(44)	4	355	751
ПАФ11	1:20	0,048	СП11	33	84(16)	15	340	913
ПАФ12	0:1	0	СП12А	44 ^b	93(7)	37	350	817
			СП12Б		31(69)	1	375	338
ПАФ:стирол = 3:2 (45 мас. %)								
ПАФ1	1:0	1,000	СП13	22	19(81)	1	330	589
ПАФ2	10:1	0,91	СП14	23	21(79)	1	330	203
ПАФ5	1:1	0,5	СП15	18	12(88)	0,5	340	125
ПАФ12	0:1	0	СП16	22	14(86)	0,5	350	–
			ПС	62	–	–	300	918,9

Примечания. ^a – характеристики сополимеров, полученных в течение 4,5 ч. Остальные образцы получены в течение 7 ч; ^b – суммарные значения для сополимеров, состоящих из фракций А и Б; ^c – содержание стирольных звеньев в расчете на одно фталидное звено; ^d – рассчитано по данным ИК-спектроскопии.

В сополимерах ПАФ1–ПАФ4, в составе которых преобладают p -звенья, энтальпия деструкции (ΔH_p) составляет ≈ -32 Дж/г. По мере увеличения содержания p -звеньев экзотермический эффект снижается практически до нуля (для ПАФ11 и ПАФ12) (рис. 2).

Термические свойства ПАФ и ариленфталид-стирольных сополимеров

ПАФ	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	СП	$T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	Остаток, % ^а
ПАФ1	270	350	СП1	355	22
ПАФ2	270	350	СП2А	370	9
ПАФ3	269	370	СП3	375	14
ПАФ4	269	390	СП4А	360	9
ПАФ5	267	400	СП5А	380	15
ПАФ6	265	410	СП6	380	15
ПАФ7	262	430	СП7	375	15
ПАФ8	262	440	СП8А	370	3
ПАФ9	262	450	СП9А	365	11
ПАФ10	260	450	СП10А	360	8
			СП10Б	345	36
ПАФ11	260	450	СП11	350	12
ПАФ12	260	460	СП12А	375	5

Примечание. ^а – масса остатка после разложения при 900^оС.

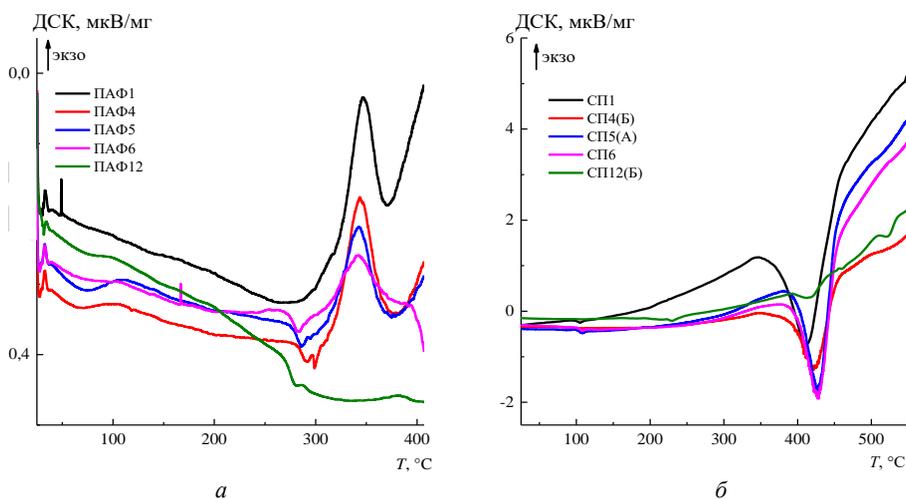


Рис. 1. Кривые ДСК исходных (со)полиариленидфталидов (а) и их сополимеров со стиролом (б)

В процессе сополимеризации Ст с ПАФ при образовании дисперсий частиц СП можно наблюдать расслоение реакционной смеси на две жидкие фазы, одна из которых (верхняя преобладающая – фракция А) – прозрачная, а вторая, более вязкая (нижняя минорная – фракция Б) – мутная. Было установлено, что фазовое состояние системы, а в случае двухфазных систем – скорость образования фракции Б зависят от состава ПАФ (соотношения $q:p$) [34, 35].

На кривых ДСК образцов ариленфталид-стирольных сополимеров СП1–СП16, в отличие от исходных ПАФ1–ПАФ12, эндотермические пики в области 270–300^оС отсутствуют, что может свидетельствовать об их аморфной

структуре. Как и сам гомо-ПС, минуя стадию плавления, они распадаются с поглощением тепла (эндотермический пик с максимумом в области 400°C) (рис. 1, б).

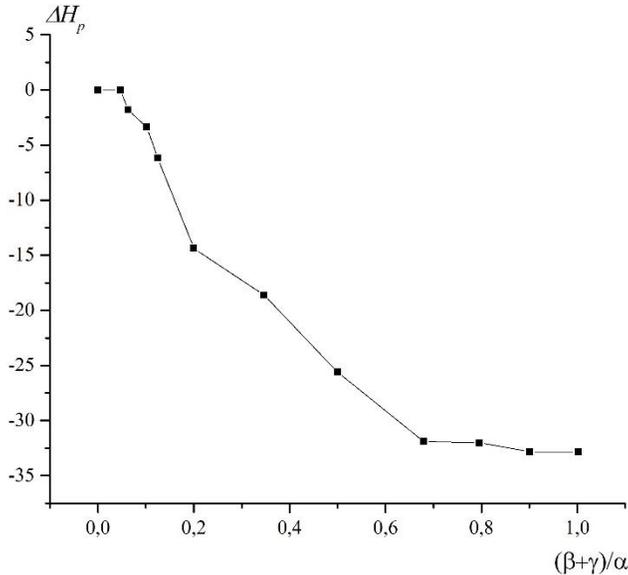


Рис. 2. Зависимость энтальпии деструкции от состава сополиарилефталидов (350°C)

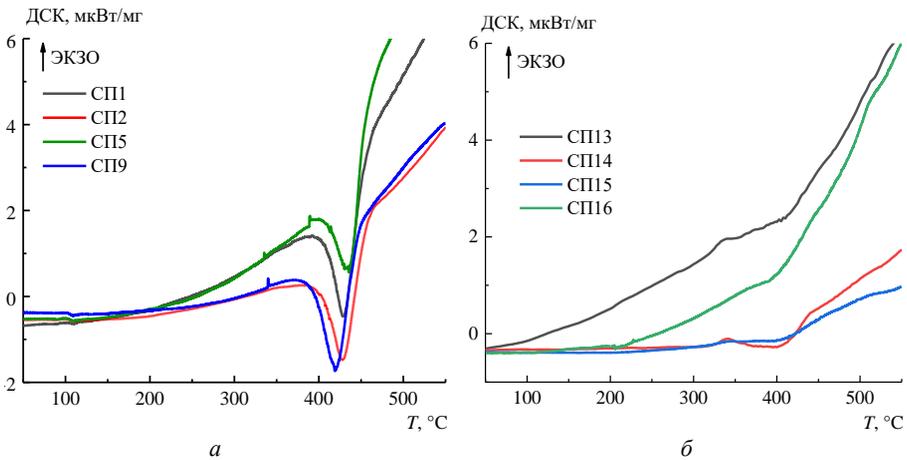


Рис. 3. Кривые ДСК сополимеров, синтезированных в течение 4,5 ч при соотношении ПАФ:Ст = 1:9 (а), в течение 7 ч при соотношении ПАФ:Ст = 3:2 (60 мас. % ПАФ) (б)

Энтальпии распада ПС и сополимеров фракций А, а также сополимеров, формирующихся в гомофазных условиях, близки по величине, а для сополимеров фракций Б (в их составе преобладают арилфталидные фрагменты) в ~ 1,7–3 раза меньше (исключение СП9Б и СП10Б). В случае СП9 и

СП10 энтальпии распада сополимеров фракций А и Б мало отличаются как между собой, так и от ΔH_p гомо-ПС. Сополимеры СП13–СП16, полученные при соотношении ПАФ:Ст = 3:2, обладают наименьшей энтальпией распада, а температура начала разложения ($T_{н.р.}$) незначительно повышается (с 330 до 350°C) по мере увеличения α -фталидных групп в составе исходного ПАФ (рис. 3, табл. 1).

По данным ТГА температура начала разложения ПАФ1–ПАФ12 возрастает от 340 до 460°C с увеличением относительного содержания в их составе α -фталидных групп и уменьшением содержания дифталидных групп (рис. 4, а, табл. 2). Начало термической деструкции сополиариленфталидов обусловлено декарбоксилированием фталидных циклов: распад одиночных (α -) фталидных циклов в макромолекулах начинается при температуре $\approx 460^\circ\text{C}$ [21, 36], а двойных (β - и γ -) фталидных циклов – при $\approx 350^\circ\text{C}$ [8].

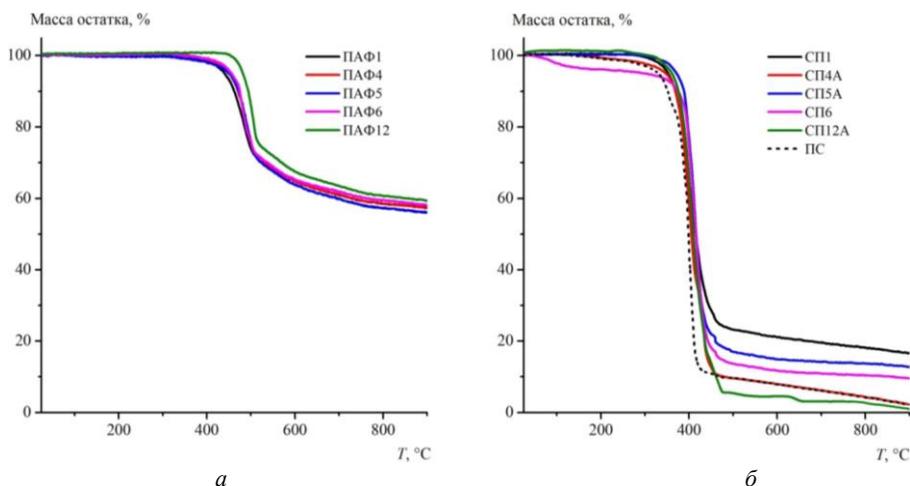


Рис. 4. Кривые ТГА сополиариленфталидов (а) и их сополимеров со стиролом (б)

Для сополимеров СП1–СП12 данные ТГА (рис. 4, б) согласуются с результатами метода ДСК. Температура начала распада всех СП1–СП12 на $40 \div 60^\circ\text{C}$ выше, чем у гомо-ПС (300°C). По мере увеличения содержания α фталидных групп в составе исходного ПАФ для сополимеров, формирующихся в гомогенных условиях (исключение СП1), и сополимеров фракций А наблюдается снижение $T_{н.р.}$ (с 370 до 340°C) (см. табл. 2). Обратная закономерность, как и в случае ПАФ1–ПАФ12, характерна для сополимеров фракций Б: $T_{н.р.}$ возрастает с 340 до 375°C .

Выводы

Согласно полученным результатам введение арилентерфталидных групп в полимерную цепь полистирола сопровождается повышением температуры начала разложения на $40 \div 60^\circ\text{C}$ и снижением энтальпии распада. Сополимеры

с высоким содержанием арилленфталидных фрагментов имеют наименьшие значения ΔH_p , но деструкция этих сополимеров происходит при температурах на $\sim 60^\circ\text{C}$ выше, чем распад гомо-ПС.

Список источников

1. Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгодский Я.С. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие // Успехи химии. 1996. № 65 (3). С. 266–295.
2. Сапожников Д.А., Выгодский Я.С. Успехи в области поликонденсации и конденсационных полимеров // Высокомолекулярные соединения (Б). 2015. № 57 (4). С. 231–247.
3. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. Новый путь синтеза ароматических полимеров // Доклады АН СССР. 1982. Т. 262 (2). С. 355–359.
4. Золотухин М.Г., Егоров А.Е., Седова Э.А., Сорокина Ю.Л., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А. // Доклады АН СССР. 1990. Т. 311, вып. 1. С. 127.
5. Гилева Н.Г., Носовская И.И., Фатыхов А.А., Салазкин С.Н., Крайкин В.А. Синтез новых фталидсодержащих гетероароматических соединений – мономеров для сополиариленфталидов // Журнал органической химии. 2019. Т. 55 (2). С. 221–226.
6. Салазкин С.Н. Ароматические полимеры на основе псевдохлорангидридов // Высокомолекулярные соединения (Б). 2004. Т. 46 (7). С. 1244–1269.
7. Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. Синтез полиариленфталидов, перспективных в качестве «умных» полимеров // Высокомолекулярные соединения (А). 2008. Т. 50 (3). С. 399–418.
8. Kraïkin V.A., Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Ivanova V.P., Sedova E.A., Gileva N.G., Ionova I.A. Polyarylenedipthalides: a new class of phthalide-type polyheteroarylenes // High. Perform. Polym. 2017. Vol. 29 (6). P. 677–690.
9. Полиарилендифталиды и способ их получения : пат. RU 2631502 / В.А. Крайкин, Т.А. Янгиров, А.А. Фатыхов и др. Заявка № 2016104234 от 09.02.2016. Оpubл. 25.09.2017.
10. Способ получения стереорегулярных полиарилендифталидов : пат. RU 2634729 / В.А. Крайкин, Т.А. Янгиров, А.А. Фатыхов и др. Заявка № 2016129570 от 19.07.2016. Оpubл. 03.11.2017
11. Крайкин В.А., Салазкин С.Н., Комиссаров В.Д., Золотухин М.Г., Рафиков С.Р. Термодеструкция полиариленфталидов // Высокомолекулярные соединения (А). 1986. Т. 28 (4). С. 264–268.
12. Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Панасенко А.А., Муслюков Р.Р., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. Пиролиз полиариленфталидов // Высокомолекулярные соединения (А). 1992. Т. 34 (6). С. 28–36.
13. Крайкин В.А., Золотухин М.Г., Филатова Э.Э., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. Деструкция полиариленфталидов на воздухе и в вакууме. // Высокомолекулярные соединения (А). 1998. Т. 40 (9). С. 1493–1499.
14. Крайкин В.А., Шитиков А.В., Колосова Т.Н., Салазкин С.Н. Термостабильные и огнезащитные галогензамещенные поли(дифениленфталиды) // Высокомолекулярные соединения (Б). 1998. Т. 40 (9). С. 1516–1521.
15. Крайкин В.А., Беленькая С.К., Седова Э.А., Мусина З.Н., Салазкин С.Н. Влияние условий получения полигетероариленов на их термостабильность // Башкирский химический журнал. 1999. Т. 6 (1). С. 39–42.
16. Крайкин В.А., Беленькая С.К., Седова Э.А., Мусина З.Н., Салазкин С.Н. Влияние остатков катализатора на термостабильность полидифениленфталидов // Башкирский химический журнал. 2000. № 1. С. 45–47.
17. Крайкин В.А., Беленькая С.К., Валямова Ф.Г., Салазкин С.Н. Тепло- и термостойкость алифатических и ароматических полидифенилен-N-фталимидинов // Высокомолекулярные соединения (А). 1999. Т. 41 (10). С. 1655–1661.

18. Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Беленькая С.К., Шитиков А.В., Салазкин С.Н. Относительная термостабильность полидифениленфталита, бромированного полидифениленфталита и полидифенилен-N-фенилфтальмидина // Пластические массы. 2000. № 8. С. 34–36.
19. Крайкин В.А., Егоров А.Е., Мусина З.Н., Монаков Ю.Б., Салазкин С.Н. Термические свойства и поведение деградации поли(ариленафталидов) на основе 4,4'-бис(3-хлор-3-фталидил)терфенила // Высокомолекулярные соединения (А). 2000. Т. 42 (9). С. 1046–1050.
20. Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н. Термические превращения полидифениленфталита и его низкомолекулярных моделей // Высокомолекулярные соединения (А). 2001. Т. 43 (8). С. 1399–1406.
21. Крайкин В.А. Термические превращения полиариленафталидов и их производных : дис. ... д-ра хим. Наук : 02.00.06. Уфа, 2008. 286 с.
22. Янгиров Т.А., Абдуллин Б.М., Фатыхов А.А., Захарова Е.М., Салазкин С.Н., Крайкин В.А. Сополиариленафталиды дифенилоксидного ряда с разным соотношением фталидных и дифталидных групп // Высокомолекулярные соединения (Б). 2021. Т. 63 (1). С. 16–24.
23. Чалых А.Е., Степаненко В.Ю., Будылин Н.Ю., Щербина А.А., Иванов И.В., Мелешко Т.К., Якиманский А.В. Энергетические характеристики поверхности пленок молекулярных щеток на основе полиимида и полметилметакрилата // Высокомолекулярные соединения (А). 2016. Т. 58 (3). С. 246–254.
24. Мелешко Т.К., Пулялина А.Ю., Тянь Н.С., Полоцкая Г.А., Иванов И.В., Кукаркина Н.В., Тойка А.М., Якиманский А.В. Молекулярные полиимидные щетки как новый мембранный материал для процессов переработки // Высокомолекулярные соединения (Б). 2017. Т. 59 (2). С. 143–153.
25. Vygodskii Ya.S., Matieva A.M., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Volkova T.V. New polyheteroarylene based copolymers formulation // High Perform. Polym. 2001. Vol. 13. P. 317–326.
26. Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М. Новые полимерные системы, получаемые полимеризацией акрилатов, содержащих растворенные полиимиды // Высокомолекулярные соединения (Б). 1998. Т. 40 (8). С. 1394–1397.
27. Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М. Полимеры на основе фтор(мет)акрилатов и фторированного полиимида // Высокомолекулярные соединения (Б). 2000. Т. 42 (3). С. 538–541.
28. Выгодский Я.С., Матиева А.М., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А. (Со)полимеризация стирола в присутствии полигетероариленов // Высокомолекулярные соединения (А). 2004. Т. 46 (4). С. 604–614.
29. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Никифорова Г.Г., Бузин М.И. Трехмерная радикальная сополимеризация метилметакрилата с аллилметакрилатом в присутствии ароматического полиимида // Высокомолекулярные соединения (А). 2004. Т. 46 (7). С. 1125–1133.
30. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Никифорова Г.Г., Матиева А.М. Трехмерная радикальная сополимеризация метилметакрилата с бинасыщенными мономерами в присутствии ароматического полиимида // Высокомолекулярные соединения (А). 2006. Т. 48 (7). С. 1066–1072.
31. Сапожников Д.А., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Гасанов Р.Г., Voytekunas V.Yu., Abadie M.J.M., Sanchez J.-Y., Выгодский Я.С. Фотополимеризация (мет)акрилатов в присутствии полигетероариленов // Высокомолекулярные соединения (Б). 2009. Т. 51 (2). С. 286–297.
32. Сапожников Д.А., Попова Н.А., Выгодский Я.С. Полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии полиимидов с алифатическими фрагментами в основной цепи // Высокомолекулярные соединения (Б). 2013. Т. 55 (10). С. 1301–1306.

33. Сапожников Д.А., Байминов Б.А., Выгодский Я.С. Соплимеры N-винил-2-пирролидона и конденсационных полимеров // Доклады Академии наук. 2016. Т. 468 (4). С. 408–412.
34. Аюпова А.Р., Янгиров Т.А., Абдуллин Б.М., Юмагулова Р.Х., Фатыхов А.А., Крайкин В.А. Соплиарилефталиды в реакции термической полимеризации стирола // Доклады Академии наук. Сер. химическая. 2021. Т. 70 (9). С. 1804–1815.
35. Аюпова А.Р., Янгиров Т.А., Юмагулова Р.Х., Фатыхов А.А., Крайкин В.А. Влияние условий синтеза на закономерности формирования арилфталид-стирольных сополимеров // Журнал общей химии. 2022. Т. 92 (6). С. 915–924.
36. Крайкин В.А., Мусина З.Н., Галкин Е.Г., Кузнецов С.И., Егоров А.Е., Салазкин С.Н. Деструкция политерфилефталита при высоких температурах // Высокомолекулярные соединения (А). 2006. Т. 48 (12). С. 2159–2177.

References

1. Vinogradova S.V.; Vasnev V.A.; Vygodsky Y.S. Carded polyheteroarylenes. Synthesis, properties and originality // *Successes of chemistry*. 1996, 65 (3), p. 266-295.
2. Sapozhnikov D.A.; Vygodsky Ya.S. Successes in the field of polycondensation and condensation polymers // *Vysokol. Soed. (B)*, 2015, 57 (4), p. 231-247.
3. Salazkin S.N.; Rafikov S.R.; Tolstikov G.A.; Zolotukhin M.G. A new way of synthesis of aromatic polymers // *Dokl. USSR Academy OF Sciences*. 1982, 262 (2), p. 355-359.
4. Zolotukhin M.G.; Egorov A.E.; Sedova E.A.; Sorokina Y.L.; Kovardakov V.A.; Salazkin S.N.; Sangalov Yu.A. // *Dokl. USSR Academy of Sciences*. 1990. Vol. 311. Issue 1. P. 127.
5. Gileva N.G.; Nosovskaya I.I.; Fatykhov A.A.; Salazkin S.N.; Kraikin V.A. Synthesis of new phthalide-containing heteroaromatic monomer compounds for copolyarylene phthalides // *Zhorkh*. 2019, 55 (2), 221-226.
6. Salazkin S.N. Aromatic polymers based on pseudochlorohydrides // *Vysokol. Soed. (B)*, 2004, 46 (7), 1244-1269.
7. Salazkin S.N.; Shaposhnikova V.V.; Machulenko L.N.; Gileva N.G.; Kraikin V.A.; Lachinov A.N. Synthesis of polyarylene phthalides promising as "smart" polymers. *coed. High-pitched. coed. A*, 2008, 50 (3), 399-418.
8. Kraikin V.A.; Yangirov T.A.; Fatykhov A.A.; Ivanova V.P.; Sedova E.A.; Gileva N.G.; Ionova I.A. Polyarylenediphthalides: a new class of phthalide-type polyheteroarylenes // *High. Perform. Polym.* 2017, 29 (6), p. 677.
9. *Polyarylene diphthalides and method of their preparation*: Pat. RU 2631502 / V.A. Kraikin, T.A. Yangirov, A.A. Fatykhov et al. Application No. 2016104234 dated 02/09/2016. Publ. 09.25.2017.
10. *Method for producing stereoregular polyarylene diphthalides*: Pat. RU 2634729 / V.A. Kraikin, T.A. Yangirov, A.A. Fatykhov et al. Application No. 2016129570 dated July 19, 2016. Publ. 03.11.2017.
11. Kraikin V.A.; Salazkin S.N.; Komissarov V.D.; Zolotukhin M.G.; Rafikov S.R. Thermal degradation of polyarylenephthalides. // *High-pitched. coed. A*. 1986, 28 (4), p. 264.
12. Kraikin V.A.; Kovardakov V.A.; Panasenko A.A.; Muslyukov R.R.; Salazkin S.N.; Rafikov S.R. Pyrolysis of polyarylenephthalides. // *High-pitched. coed. A*. 1992, 34 (6), p. 28-36.
13. Kraikin V.A.; Zolotukhin M.G.; Filatova E.E.; Salazkin S.N.; Rafikov S.R. Destruction of polyarylene phthalides in air and in vacuum. // *High-molecular weight. coed. A*. 1998, 40 (9), p. 1494.
14. Kraikin V.A.; Shitikov A.V.; Kolosova T.N.; Salazkin S.N. Thermostable and flame retardant halogenated poly(diphenylene phthalides) // *High-molecular weight. coed. b*. 1998, 40 (9), p. 1516-1521.
15. Kraikin V.A.; Belenkaya S.K.; Sedova E.A.; Musina Z.N.; Salazkin S.N. Influence of polyheteroarylene production conditions on their thermal stability. *Bashkir Chemical Journal* // *Bashkir Chemical Journal*. 1999, 6 (1). p. 39-42.

16. Kraikin V.A.; Belenkaya S.K.; Sedova E.A.; Musina Z.N.; Salazkin S.N. The effect of catalyst residues on the thermal stability of polydiphenylene phthalide. *Bashkir Chemical Journal*. 2000, 1, p. 45-47.
17. Kraikin V.A.; Belenkaya S.K.; Valyamova F.G.; Salazkin S.N. Heat and heat resistance of aliphatic and aromatic polydiphenylene-N-phthalimides // *High molecular weight. coed. A*. 1999, 41 (10), p. 1655.
18. Kraikin V.A.; Kovardakov V.A.; Belenkaya S.K.; Shitikov A.V.; Salazkin S.N. Relative thermal stability of polydiphenylene phthalide, brominated polydiphenylene phthalide and polydiphenylene-N-phenylphthalimidine // *Plastic masses*. 2000, 8, p. 34-36.
19. Kraikin V.A.; Egorov A.E.; Musina Z.N.; Monakov Yu.B.; Salazkin S.N. Thermal properties and degradation behavior of poly(arylenephthalides) based on 4,4'-bis(3-chloro-3-phthalidyl)terphenyl // *High-molecular weight. coed. A*. 2000, 42 (9), p. 1046-1050.
20. Kraikin V.A.; Kovardakov V.A.; Salazkin S.N. Thermal transformations of polydiphenylene phthalide and its low molecular weight models // *High-molecular weight. coed. A*. 2001, 43 (8), p. 1399-1406.
21. Kraikin V.A. *Thermal transformations of polyarylene phthalides and their derivatives*. Dis. ... Doctor of Chemical Sciences: 02.00.06 / V.A. Kraikin. – Ufa. 2008, p. 286.
22. Yangirov T.A.; Abdullin B.M.; Fatykhov A.A.; Zakharova E.M.; Salazkin S.N.; Kraikin V.A. Copolyarylene phthalides of the diphenyl oxide series with a different ratio of phthalide and diphtalide groups // *High-molecular weight. Coed. (B)*. 2021, 63 (1), p. 16-24.
23. Chalykh A.E.; Stepanenko V.Yu.; Budylin N.Yu.; Shcherbina A.A.; Ivanov I.V.; Meleshko T.K.; Yakimansky A.V. Energy characteristics of the surface of films of molecular brushes based on polyimide and polymethylmethacrylate // *High-pitched. Coed. (A)*. 2016, 58 (3), p. 246-254.
24. Meleshko T.K.; Pulyalina A.Yu.; Tyan N.S.; Polotskaya G.A.; Ivanov I.V.; Kukarkina N.V.; Toikka A.M.; Yakimansky A.V. Molecular polyimide brushes as a new membrane material for pervaporation processes // *High-pitched. Coed. (B)*. 2017, 59 (2), p. 143-153.
25. Vygodskii Ya.S.; Matieva A.M.; Sakharova A.A.; Sapozhnikov D.A.; Volkova T.V. New polyheteroarylene based copolymers formulation // *High Perform. Polym*. 2001, 13, p. 317-326.
26. Vygodsky Ya.S.; Sakharova A.A.; Matieva A.M. New polymer systems obtained by polymerization of acrylates containing dissolved polyimides // *High molecular weight. coed. (B)*, 1998, 40 (8), p. 1394-1397.
27. Vygodsky Ya.S.; Sakharova A.A.; Matieva A.M.; Fluorine-based polymers (met)acrylates and fluorinated polyimide // *High-molecular weight. coed. (B)*, 2000, 42 (3), p. 538-541.
28. Vygodsky Ya.S.; Matieva A.M.; Volkova T.V.; Sakharova A.A.; Sapozhnikov D.A. (Co) polymerization of styrene in the presence of polyheteroarylenes // *High molecular weight. coed. (A)*, 2004, 46 (4), p. 604-614.
29. Vygodsky Ya.S.; Volkova T.V.; Sakharova A.A.; Sapozhnikov D.A.; Nikiforova G.G.; Buzin M.I. Three-dimensional radical copolymerization of methyl methacrylate with allyl methacrylate in the presence of aromatic polyimide // *High-molecular weight. coed. (A)*, 2004, 46 (7), p. 1125-1133.
30. Vygodsky Ya.S.; Volkova T.V.; Sakharova A.A.; Sapozhnikov D.A.; Nikiforova G.G.; Matieva A.M. Three-dimensional radical copolymerization of methyl methacrylate with binunsaturated monomers in the presence of aromatic polyimide // *High-molecular weight. coed. (A)*, 2006, 48 (7), p. 1066-1072.
31. Sapozhnikov D.A.; Volkova T.V.; Sakharova A.A.; Hasanov R.G.; Voytekunas V.Yu.; Abadie M.J.M.; Sanchez J.-Y.; Vygodsky Ya.S. Photopolymerization (met)acrylates in the presence of polyheteroarylenes // *High molecular weight. coed. (B)*, 2009, 51 (2), p. 286-297.
32. Sapozhnikov D.A.; Popova N.A.; Vygodsky Y.S. Polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of polyimides with aliphatic fragments in the main chain // *High molecular weight. coed. (B)*, 2013, 55 (10), p. 1301-1306.

33. Sapozhnikov D.A.; Baiminov B.A.; Vygodsky Y.S. Copolymers of N-vinyl-2-pyrrolidone and condensation polymers // *Dokl. AN*, 2016, 468 (4), p. 408-412.
34. A.R. Ayupova; Yangirov T.A.; Abdullin B.M.; Yumagulova R.H.; Fatykhov A.A.; Kraikin V.A. Copolyarylene phthalides in the reaction of thermal polymerization of styrene // *Izv. AN. Ser. chem.*. 2021. 70 (9), p. 1804-1815.
35. Ayupova, A.R.; Yangirov, T.A.; Yumagulova, R.H.; Fatykhov, A.A.; Kraikin, V.A. Influence of synthesis conditions on the patterns of formation of arylen phthalide-styrene copolymers // *Journal of General Chemistry*. 2022, 92 (6), p. 915-924.
36. Kraikin V.A.; Musina Z.N.; Galkin E.G.; Kuznetsov S.I.; Egorov A.E.; Salazkin S.N. Destruction of polyterphenylene phthalide at high temperatures // *High-molecular weight. coed. A*. 2006, 48 (12), p. 2159-2177.

Сведения об авторах:

Юмагулова Роза Хайбулловна – доктор химических наук, старший научный сотрудник Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: jmagulova@anrb.ru

Янгиров Тагир Айратович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: tagiryangirov@gmail.com

Аюпова Альфия Равкатовна – младший научный сотрудник Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: kutusheva96@mail.ru

Захарова Елена Михайловна – кандидат химических наук, научный сотрудник Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: lena991999@mail.ru

Крайкин Владимир Александрович – доктор химических наук, главный научный сотрудник Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: vkrajkin@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Yumagulova Roza Kh. – Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: jmagulova@anrb.ru

Yangirov Tagir A. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: tagiryangirov@gmail.com

Ayupova Alfiya R. – Junior Researcher, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: kutusheva96@mail.ru

Zakharova Elena M. – Candidate of Chemical Sciences, researcher, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: lena991999@mail.ru

Kraikin Vladimir A. – Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: vkrajkin@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 12.10.2023; принята к публикации 15.12.2023
The article was submitted 12.10.2023; accepted for publication 15.12.2023

Научная статья

УДК 004.3'142:621.3.049.75:621.762.019

doi: 10.17223/24135542/32/10

Исследование влияния фактора формы межслойных переходов на процесс трещинообразования металлокерамических плат и корпусов микросхем

**Евгений Валерьевич Ермолаев¹, Илья Александрович Жуков²,
Дмитрий Александрович Ткачев³,
Михаил Владимирович Григорьев⁴,
Анастасия Алексеевна Ахмадиева⁵**

¹ *Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия*

^{2, 3, 4, 5} *Томский государственный университет, Томск, Россия*

¹ *genek2011@inbox.ru*

² *gofra930@gmail.com*

³ *d.tkachev11@gmail.com*

⁴ *mvgrigoriev@yandex.ru*

⁵ *nas99,9@yandex.ru*

Аннотация. Рассмотрен процесс образования микротрещин металлокерамических плат в зоне локализации межслойных переходов, сформированных на основе вольфрамовых двухфракционных металлизационных паст со средним размером частиц 0,9 и 2,0 мкм, обеспечивающих электрическую связь между коммутационными слоями корпусов микросхем. Проведено исследование влияния «форм-фактора» межслойных переходов, их структуры и плотности размещения на процесс трещинообразования металлокерамических плат. Выявлен размерный эффект прямо пропорциональной зависимости температурной усадки межслойных переходов от диаметра и плотности их размещения на плате, оказывающий значимое влияние на трещинообразование плат в зоне межслойных переходов. Установлено, что дисперсность порошкового наполнителя пасты, предназначенной для формирования межслойных переходов, оказывает значимое влияние на степень согласованности температурных усадок керамики и межслойного перехода, а значит, и на величину напряжений на границе рассматриваемой системы элементов, которые способствуют образованию микротрещин. Выявлено, что тороидальная форма межслойного перехода, характеризующаяся наличием цилиндрической полости, которая, в свою очередь, является инициатором тангенциальных напряжений в объеме перехода, приводит к образованию микротрещин. При этом сплошные межслойные переходы имеют повышенную устойчивость к температурным воздействиям, но не исключают возможности образования микротрещин на границе «керамика – межслойный переход». Рассмотрены условия образования межслойных переходов тороидальной формы диаметром от 0,1 до 0,5 мм. Установлено доминирующее влияние вязкости металлизационных вольфрамовых паст в диапазоне от 1 000 до 70 000 Пуаз на возможность образования цилиндрической полости в объеме межслойного перехода. Предложены практические методы предотвращения их появления. Приведена оценка тангенциальных напряжений в объеме межслойных переходов тороидальной формы. Доказано,

что образование внутренней полости в центре межслойного перехода при его формировании приводит к уменьшению температурной усадки на 4% относительно значений температурной усадки сплошного межслойного перехода. Сравнительный анализ температурных усадок проводился для металлокерамических плат, содержащих в своем объеме межслойные переходы от 0,3 до 0,5 мм.

Ключевые слова: металлокерамическая плата, металлокерамический корпус, керамика, структура, прочность, корпус микросхемы, межслойный переход, трещина, структурные напряжения, температурная усадка

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2020-0028. Исследования выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета. Центр поддержан грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012). Авторы выражают признательность коллегам за помощь в проведении теоретических исследований, постановке необходимых экспериментальных работ, а также за интерпретацию и совместный анализ полученных результатов.

Для цитирования: Ермолаев Е.В., Жуков И.А., Ткачев Д.А., Григорьев М.В., Ахмадиева А.А. Исследование влияния фактора формы межслойных переходов на процесс трещинообразования металлокерамических плат и корпусов микросхем // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 122–143. doi: 10.17223/24135542/32/10

Original article

doi: 10.17223/24135542/32/10

Investigation of the influence of the shape factor of interlayer transitions on the process of cracking of metal-ceramic boards and chip housings

**Evgeny V. Ermolaev¹, Ilya A. Zhukov², Dmitrii A. Tkachev³,
Mikhail V. Grigoriev⁴, Anastasia A. Akhmadieva⁵**

¹ *Mari State University, Yoshkar-Ola, Russia*

^{2, 3, 4, 5} *Tomsk State University, Tomsk, Russia*

¹ *genek2011@inbox.ru*

² *gofra930@gmail.com*

³ *d.tkachev11@gmail.com*

⁴ *mvgrigoriev@yandex.ru*

⁵ *nas99.9@yandex.ru*

Abstract. The article considers the process of formation of cracks in ceramic-metal boards in the zone of localization of interlayer vias formed on the basis of tungsten two-fraction metallization pastes with an average particle size of 0.9 and 2.0 μm , which provide electrical connection between the switching layers of microcircuit packages. A study was made of the influence of the "form factor" of interlayer vias, their structure and placement density on the process of cracking of ceramic-metal boards. The size effect of the direct proportional dependence of the temperature shrinkage of interlayer vias on the diameter and density of their placement on the board is revealed, which has

a significant effect on the cracking of boards in the zone of interlayer vias. It has been established that the fineness of the powder filler of the paste intended for the formation of interlayer vias has a significant effect on the degree of consistency between the temperature shrinkage of ceramics and the interlayer via, and hence on the magnitude of stresses at the boundary of the system of elements under consideration, which contribute to the formation of microcracks. It was revealed that the toroidal shape of the interlayer via, characterized by the presence of a cylindrical cavity, which in turn is the initiator of tangential stresses in the volume of the transition, leads to the formation of microcracks. At the same time, continuous interlayer vias have an increased resistance to temperature effects, but do not exclude the possibility of microcracks formation at the “ceramics – interlayer via” boundary. The conditions for the formation of interlayer vias of a toroidal shape with a diameter of 0.1 to 0.5 mm are considered. The dominating effect of the viscosity of metallizing tungsten pastes in the range from 1000 to 70000 Poise on the possibility of the formation of a cylindrical cavity in the volume of the interlayer via has been established. Practical methods for preventing their occurrence are proposed. An estimate of tangential stresses in the volume of toroidal interlayer transitions is given. It has been proven that the formation of an internal cavity in the center of the interlayer via, during its formation, leads to a decrease in temperature shrinkage by 4 % relative to the values of thermal shrinkage of a continuous interlayer via. Comparative analysis of temperature shrinkage was carried out for cermet boards containing interlayer vias from 0.3 to 0.5 mm in their volume.

Keywords: ceramic-metal board, metal-ceramic package, ceramics, structure, strength, microcircuit of package, interlayer transition, crack, structural stresses, temperature shrinkage

Acknowledgments: This work was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (State assignment No. FSWM-2020-0028). The analyses were carried out with the equipment of Tomsk Regional Core Shared Research Facilities Center of National Research Tomsk State University. Center was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation Grant no. 075-15-2021-693 (no. 13.RFC.21.0012)). The author expresses his gratitude to his colleagues for their help in carrying out theoretical studies, organizing the necessary experimental work, also for interpreting and jointly analyzing the results obtained.

For citation: Ermolaev, E.V., Zhukov, I.A., Tkachev, D.A., Grigoriev, M.V., Akhmadieva, A.A. Investigation of the influence of the shape factor of interlayer transitions on the process of cracking of metal-ceramic boards and chip housings. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 32, 122–143. doi: 10.17223/24135542/32/10

Введение

Основная проблема конструкторско-технологической реализации металлокерамических корпусов микросхем с высокой плотностью металлизационных (W, Mo) межслойных переходов состоит в том, что переход как неоднородность в составе керамической платы ведет к появлению внутренних напряжений, превышающих предел прочности керамического материала [1], что в конечном итоге приводит к образованию в объеме керамики микротрещин, которые наглядно представлены на рис. 1.

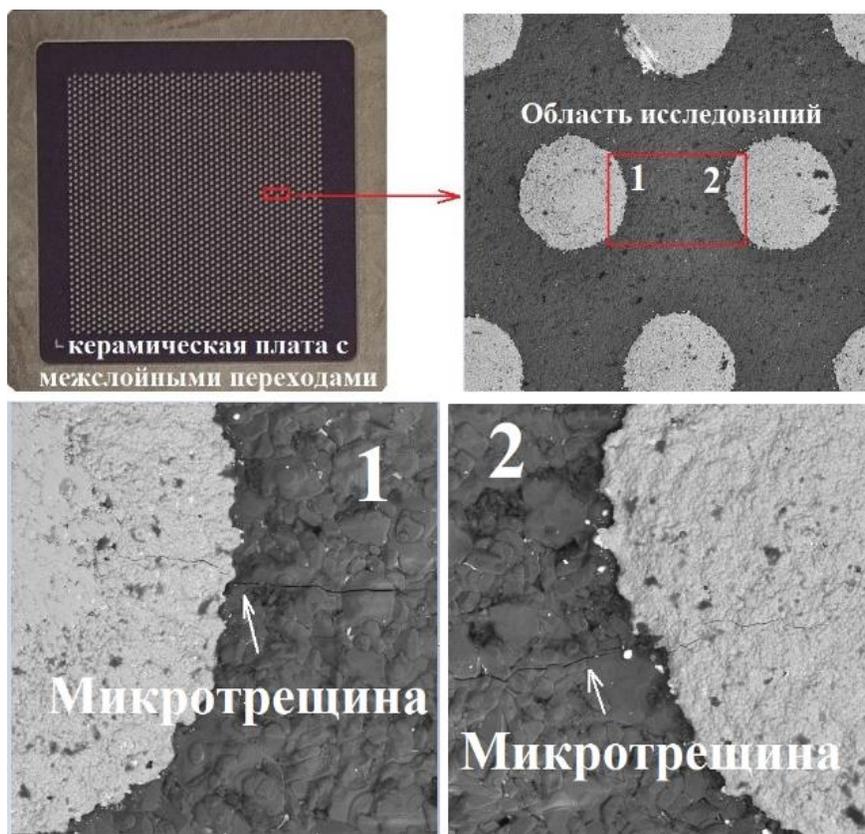


Рис. 1. Образование микротрещин керамики в зоне межслойного перехода, сформированного на основе вольфрамовой пасты

Согласно статистическим данным японских исследователей и их соавторов [2–7], трещины в объеме корпуса микросхемы инициируются в основном на границе раздела «межслойный переход – керамика». Авторы работ поясняют, что образование трещин в области межслойных переходов вызвано разницей коэффициентов теплового расширения межслойного перехода и керамической подложки во время эксплуатации микросхемы. В связи с этим межслойный переход, сформированный на основе тугоплавких металлических порошков, не дает свободно усаживаться керамическому материалу, в результате чего развиваются структурные напряжения в корпусе микросхемы, которые способствуют образованию трещин на границе системы «межслойный переход – керамическая подложка».

При этом необходимо отметить, что в последнее десятилетие в микроэлектронной промышленности разработано лишь несколько основных решений, касающихся диагностики структурных напряжений. Сведения о структурных напряжениях в поверхностных пленках и параллельных слоях многослойной керамики могут быть получены путем измерения сопротивления

исследуемой конструкции на изгиб или методом рентгеновской дифракции [2–4]. Эти методы позволяют измерять такие величины, как предел упругости и величина внутреннего напряжения. Основываясь на полученных данных, методом конечных элементов разработано множество моделей для расчета полей напряженности в подобных конструкциях. Однако, как отмечают сами авторы работ [2–4], пока неясно, как величины исследуемых напряжений могут быть использованы для коррекции условий производства и предотвращения отказов корпусов микросхем в области межслойных переходов.

Помимо этого, принимая во внимание сложную структуру изделий из многофазной керамики и неравную вероятность зарождения рассматриваемых дефектов в объеме каждого отдельного структурного элемента, а также предел прочности кристаллов, входящих в состав керамики, трещиностойкость керамики в области межслойных переходов будет зависеть не только от согласованности температурных усадок рассматриваемой системы материалов, как утверждают авторы работ [2–7], но и от характера их спекания.

Рассматриваемая система «керамика – межслойный переход», слои которой находятся в адгезионном контакте друг с другом, при спекании образует сеть сообщающихся капилляров, отличающихся по своим размерным характеристикам. Из рассмотренной в работах [8–10] теории миграции стекла в металлизационный слой следует, что дефект «растрескивание керамики» может начаться с разрушения межслойного перехода, так как трещина зарождается с разрушения стекловидной фазы, которой может быть пропитан межслойный переход в процессе спекания металлокерамической платы. С другой стороны, как указывают авторы работ [8, 11–12], в процессе спекания увеличивается средний размер частиц вольфрама, в результате чего металлизация сильно уплотняется и выжимает из себя стекло на поверхность раздела металл–керамика. Исходя из установленного факта, можно предположить, что между керамикой и межслойным переходом в процессе их совместной термической обработки образуется тонкое кольцо сегрегированного стекла, которое может стать центром зарождения трещин при появлении структурных напряжений на границе раздела металл–стекло–керамика. Это дает основание полагать, что моделирование процессов развития трещин, описанное в работах [2–7, 13–15], не отражает всей сущности данного явления, протекающего в реальности. Разработанные модели и приведенные в рассмотренных работах расчеты в основном направлены на изучение траектории роста трещин, а также на расчет величины напряжений, возникающих в области межслойных переходов.

Таким образом, анализ литературных источников показал, что на данный момент по-прежнему остаются неизвестными механизмы зарождения трещин в зоне межслойных переходов в условиях достижимых возможностей современной технологии существующих и перспективных требований конструкции и принципиальных особенностей массового производства. Получение и обработка информации об исследуемом явлении сопряжены со значительными трудностями из-за активации факторов нестабильности микроструктуры керамического материала, окружающего межслойные переходы,

а также геометрических особенностей самих межслойных переходов и сложной природы капиллярных явлений, протекающих во время спекания при взаимодействии жидкой составляющей керамической массы (стеклофазы) со стенками сообщающихся пор-каналов контактной межслоевой металлизации.

В настоящей работе мы ограничились рассмотрением лишь некоторых факторов. Исходя из этого, основной целью работы стало проведение исследования влияния факторов формы, плотности размещения и структуры межслойных переходов на возможность образования трещин металлокерамических плат и корпусов микросхем в зоне их локализации.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) исследование вариаций формы межслойных переходов в условиях массового производства корпусов микросхем;

2) исследование влияния фактора формы межслойных переходов на процесс температурной усадки системы материалов «межслойный переход – керамика»;

3) исследование влияния структуры межслойных переходов на процесс температурной усадки системы материалов «межслойный переход – керамика»;

4) исследование влияния фактора плотности размещения межслойных переходов в объеме металлокерамической платы на процесс температурной усадки системы материалов «межслойный переход – керамика»;

5) моделирование процессов усадки системы материалов «керамика – межслойный переход» в условиях изменения формы и структуры межслойных переходов;

6) оценка структурных напряжений керамического материала плат и корпусов микросхем в зоне локализации межслойных переходов.

Методы

Для оценки влияния фактора формы, структуры межслойных переходов, а также плотности их размещения в объеме платы на процесс согласованности температурных усадок системы материалов «керамика – межслойный переход» изготовлено 300 модельных образцов, представляющих собой многослойные металлокерамические платы на основе высокоглиноземистой керамики (содержание Al_2O_3 – 91%, 9% – стеклообразующие добавки на основе SiO_2) с большим количеством коммутирующих межслойных переходов из вольфрамовой металлизации с диаметрами D от 0,1 до 0,5 мм и расстояниями между переходными отверстиями от 1 до 3 мм.

Модельные образцы изготовлены особым методом с применением ряда технологических приемов, используемых в массовом производстве металлокерамических корпусов для интегральных микросхем. Для этого разработаны и изготовлены оригинальные варианты технологических оснасток, в частности оригинальные конструктивные варианты металлических трафаретов для забивки переходных отверстий вольфрамовой пастой.

В качестве трафарета использована стальная рамка с наклеенной лентой из бериллиевой бронзы. Трафарет сформирован непосредственно на самой бериллиевой ленте методом фотолитографии с использованием позитивного фоторезиста. Для получения скрытого изображения защитного рисунка заготовка прошла этап двустороннего экспонирования через совмещенные пленочные фотошаблоны и последующую операцию проявления в водном растворе. Для дальнейшей стабилизации и структурирования пленки фоторезиста заготовка прошла этап температурной обработки.

Кроме трафаретов изготовлена оригинальная оснастка для формования в пластифицированной керамической ленте отверстий малого диаметра для межслойных переходов. Отработана технология заполнения таких отверстий вольфрамовой пастой.

Изготовлена металлизационная паста для заполнения отверстий малого и большого диаметров. В качестве основы для металлизационных паст использован вольфрамовый порошок двух фракций (мелкая фракция 0,9 мкм; крупная фракция 2,0 мкм), предварительно диспергированный и перемешанный со связующим веществом на основе полимеров, которое способствует крепкому сцеплению отдельных частиц вольфрама между собой. В качестве связки использован раствор связующего компонента (этилцеллюлоза) в спирте класса терпенов. Метод изготовления металлизационной пасты включал несколько стадий. Начальная стадия – измельчение агломератов вольфрамовых порошков на более мелкие частицы для получения удельной поверхности пасты 1 700 см²/г, а также смешение мелкой и крупной фракций порошкообразного материала для получения более плотной упаковки частиц. Диспергация вольфрамовых порошков проведена в фарфоровых барабанах на валковых мельницах методом мокрого помола с использованием высокоглиноземистых мелющих тел и последующим смешением со связующим веществом. Завершающим шагом служили испарение ацетона и дегазация пасты с целью удаления воздуха из внутренних слоев пасты и стабилизации ее реологических свойств. Изготовление металлизационной пасты проведено в универсальном смесителе, позволяющем объединять операции смешения, испарения (если требуется) и дегазации.

Оценку среднего размера частиц смеси порошков в составе металлизационных паст проводили на приборе для определения удельной поверхности, среднего размера частиц и газопроницаемости дисперсных материалов ПСХ-12 (Россия).

Для изготовления модельных образцов применялась пластифицированная керамическая пленка толщиной 0,6 мм. Метод изготовления пленки включал первоначальное изготовление литевой керамической массы в шаровых мельницах барабанного типа с последующим формованием керамической пленки методом валкового покрытия на движущуюся транспортер-подложку. Предложенный метод изготовления модельных образцов в целом был связан со значительной трудоемкостью работ.

Для проведения исследований разработана методика изготовления макетов коммутационных плат с оригинальной схемой размещения межслойных

переходов на поверхности. Схема предполагала матричное размещение межслойных переходов, где в «строке» матрицы диаметр переходов и расстояние между ними оставались постоянными. В «столбце» матрицы, как и в «строке», диаметры межслойных переходов и расстояние между ними также оставались постоянными. На отдельной матрице было расположено 10×10 межслойных переходов. В матрицах варьировали либо диаметр межслойных переходов, либо расстояние между переходами. В общей сложности изготовлено 15 типов матриц с комбинациями пяти вариантов диаметра межслойных переходов и трех вариантов расстояний между межслойными переходами. Каждый из типов изготовлен в количестве 20 штук для адекватной статистической оценки результатов измерений. Общее количество изготовленных таким образом плат составило 300 штук.

Наибольшую сложность при изготовлении матриц представило изготовление микроотверстий межслойных переходов с диаметрами от 0,1 до 0,2 мм. Трудоемкость изготовления системы переходов с такими диаметрами по сравнению с трудоемкостью изготовления переходов с диаметрами от 0,3 до 0,5 мм увеличилась в три раза. Еще большую трудность представила операция металлизации переходов таких малых размеров пастой на основе вольфрамового порошка. Проблемы при заполнении переходных отверстий обусловлены необходимостью подбора вязкости паст, обеспечивающей, с одной стороны, равномерное заполнение межслойного перехода, с другой – равномерное распределение частиц вольфрама внутри перехода. Контроль качества заполнения межслойных переходов вольфрамовой пастой в зависимости от их диаметров обеспечен проведением петрографических методов, а также методов оптической микроскопии. Анализ вольфрамовой металлизации проводился на продольном срезе межслойного перехода спеченных тестовых образцов. Для изготовления тестовых образцов, предназначенных для оценки качества внутренних структур переходов, использованы матрицы на основе межслойных переходов разных диаметров.

Для изготовления шлифов использованы плоскодоводочный станок ПДС-1 (Россия) и алмазные пасты с диаметрами частиц от 0,1 до 10 мкм. Длительность процесса шлифования одного образца составила 48 ч. Всего изготовлено 10 шлифов. Анализ шлифов проведен на оптических микроскопах МБС-10 (Россия) и Nikon Optiphot-100 (Япония) в лаборатории базовой кафедры конструирования и производства керамических изделий микроэлектроники Марийского государственного университета.

Результаты петрографического анализа качества металлизации поперечных сечений межслойных переходов использованы для оптимизации процесса заполнения межслойных переходов металлизационной пастой путем варьирования и подбора их реологических параметров.

Для определения влияния дисперсности вольфрамовых порошков на степень согласованности температурных усадок межслойного перехода и окружающей его керамики использовался следующий метод. Металлизационная паста с содержанием порошка наносилась в виде тонкой пленки (20–30 мкм) на сырую керамическую подложку методом трафаретной печати. Затем на

твердосплавных штампах формировались металлизационные диски диаметром 3 см – по 50 штук на каждый тип пасты. Вырубленные диски проходили высокотемпературную обработку в печи спекания при одинаковых условиях. Значения степени согласованности температурных усадок рассматриваемых материалов снимались по характеру деформации металлизационного диска. Если диск деформировался в сторону металлизационного слоя, т.е. керамика оказывалась на выпуклой стороне диска, то температурная усадка обозначалась со знаком «–», а если диск деформировался в сторону керамики, т.е. с выпуклой стороны диска оказывалась металлизация, то температурная усадка обозначалась со знаком «+». Прогиб металлизированного диска в ту или иную сторону, в свою очередь, означает, что система элементов «металлизация–керамика» не согласована по температурной усадке. Следовательно, чем меньше величина деформации металлизированного керамического диска, тем больше степень согласованности температурных усадок металлизационного слоя и керамической подложки.

Для исследования формы и микроструктуры межслойных переходов промышленных образцов использовали метод электронной микроскопии с применением электронного сканирующего микроскопа Tescan Vega 3 (TESCAN, Чехия). Для измерения диаметров межслойных переходов до и после высокотемпературной обработки плат использовали оптический компаратор Nikon Profile Projector 6С-2 (Япония).

Результаты

На основе изготовленных модельных образцов металлокерамических плат исследована динамика изменения коэффициента усадки межслойных переходов после высокотемпературной обработки в зависимости от их диаметра, плотности размещения на поверхности платы, а также положения относительно точки матрицы, выбранной в качестве начала координат (левый нижний угол матрицы).

В результате проведенных исследований обнаружена прямо пропорциональная зависимость усадки межслойных переходов от плотности их размещения на плате. Средние значения диаметров D и D_1 межслойных переходов до и после спекания соответственно в зависимости от расстояния между переходами l (плотности их размещения на плате) представлены в таблице. Среднеквадратичное отклонение однотипного массива данных не превышало 5%.

Результаты измерений диаметра межслойных переходов до и после спекания

$D, \text{ мм}$ $l, \text{ мм}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	До спекания
1	0,066	0,147	0,193	0,292	0,348	После спекания
2	0,067	0,151	0,203	0,306	0,365	После спекания
3	0,069	0,154	0,207	0,313	0,376	После спекания

Коэффициенты усадок межслойных переходов после спекания рассчитаны по формуле

$$K_{yc} = \frac{D}{D_1}, \quad (1)$$

где D и D_1 – диаметры межслойного перехода до и после температурной обработки платы.

Изменения коэффициентов усадок в зависимости от плотности расположения межслойных переходов на платах показаны на рис. 2.

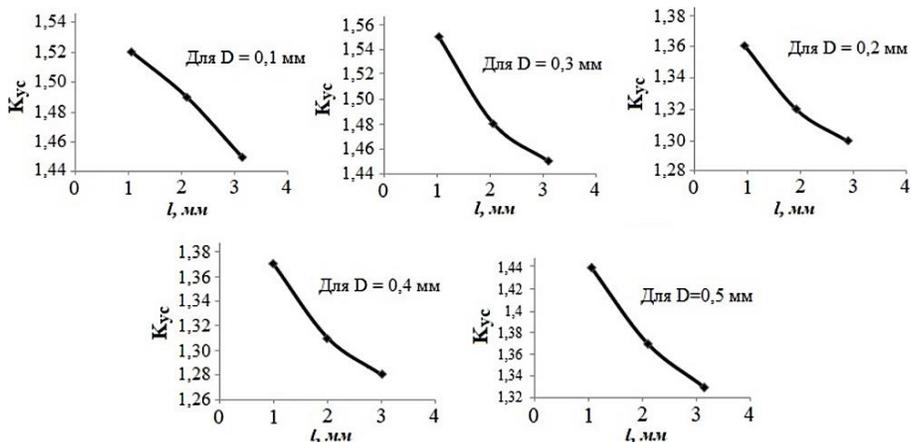


Рис. 2. Графики зависимостей коэффициентов усадок межслойных переходов диаметром от 0,1 до 0,5 мм от плотности их расположения на платах

Из представленных графиков следует, что при всех диаметрах межслойных переходов наблюдается уменьшение коэффициентов усадок с уменьшением плотности размещения межслойных переходов на поверхности плат. Обнаруженный размерный эффект может быть объяснен недостаточным количеством стеклофазы, мигрирующей при спекании платы в межслойные переходы из окружающих областей керамики для полного заполнения капилляров металлизации. Количество стеклофазы лимитируется ограниченным объемом керамики между несколькими близко расположенными межслойными переходами и уменьшается при увеличении плотности расположения переходов на плате. При малой степени пропитки металлизации стеклофазой интенсифицируется твердофазное спекание частиц вольфрама, что приводит к увеличению усадки переходов.

В ходе проведения дальнейших работ установлено, что у межслойных переходов, расположенных в «строках» и «столбцах» по периметру матрицы, наблюдается меньшая температурная усадка, в отличие от больших усадок межслойных переходов во внутренних областях матрицы (рис. 3).

Это хорошо согласуется с предложенным выше механизмом проявления размерного эффекта и обосновывает адекватность гипотезы. Поскольку переходы большого диаметра имеют больший объем вольфрамовой металли-

зации и требуют большего количества стеклофазы из окружающей керамики для полного заполнения своих капилляров, стеклофазы для них не будет хватать даже при больших объемах керамики между несколькими межслойными переходами, т.е. при меньших плотностях их расположения. Поэтому переходы диаметром от 0,3 до 0,5 мм с этой точки зрения представляли наибольший интерес.

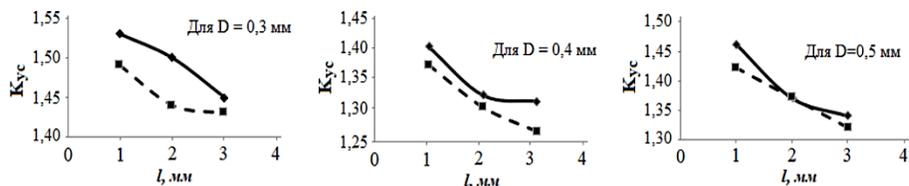


Рис. 3. Графики зависимостей коэффициентов усадок межслойных переходов от плотности их расположения для различных областей матрицы: сплошная – размещение во внутренних областях матрицы; пунктирная линия – размещение по периметру матрицы

Для определения влияния дисперсности вольфрамовых порошков на степень согласованности коэффициентов усадок системы «керамика – межслойный переход» проведены следующие исследования. В качестве интегрального параметра, связанного с дисперсностью порошков, измерялся средний размер частиц вольфрамовых порошков, который принимал значение для порошка А 0,9 мкм, для порошка В 1,6 мкм, для порошка С = 2 мкм. Порошок фракции В получен смешением порошков фракции А и фракции С. Для проведения испытаний были изготовлены керамические диски диаметром 3 см, покрытые металлизационными пастами с разной дисперсностью вольфрамовых порошков. Согласованность определяли по деформации металлизационного диска (рис. 4).



Рис. 4. Схематическое изображение процесса деформации металлизированного диска после высокотемпературной обработки

Согласно проведенным испытаниям, наилучший результат в плане согласованности температурных усадок рассматриваемой системы материалов «керамика – межслойный переход» обеспечила металлизационная паста на основе вольфрамового порошка со средним размером частиц 1,6 мкм (фракция В; рис. 5).

Изображения микроструктуры поверхности металлизации керамических дисков представлены на рис. 6.

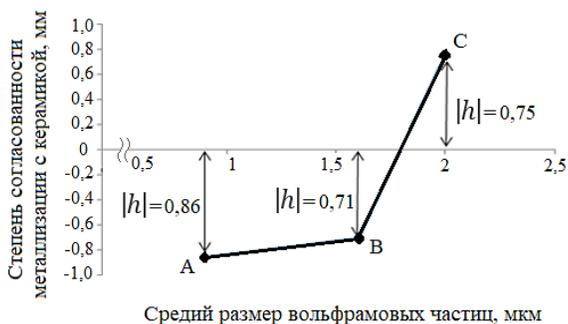


Рис. 5. Зависимость степени согласованности коэффициента усадки металлizationной пасты и керамики от дисперсности вольфрамовых порошков

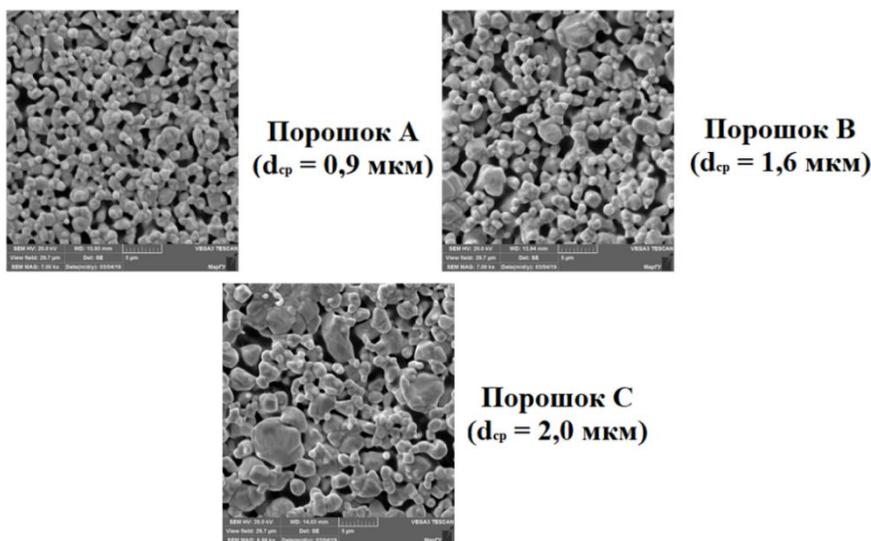


Рис. 6. Изображения микроструктуры металлizationных покрытий на основе порошков фракций А, В и С

Поведение кривой, представленное на рис. 5, объясняется наиболее плотной упаковкой металлizationных частиц. Смешение крупной и мелкой фракций позволяет достичь лучшей пропитки металлizationного слоя стеклофазой керамики под действием капиллярного давления, что, в свою очередь, обеспечивает наилучшую согласованность коэффициентов усадки керамики и межслойного перехода на этапе температурной обработки.

В качестве доказательства этой рабочей гипотезы частицы вольфрамового порошка представлены в форме шара, и смоделированы три ситуации распределения частиц с проведением расчетов. На рис. 7 показана ситуация для частиц размером 0,9 мкм (фракция А) и 2 мкм (фракция С).

При самой плотной упаковке частиц площадь свободного пространства S , которая фактически представляет собой площадь поперечного сечения

капилляров в металлизационном слое, из геометрических соображений определена следующим выражением:

$$S = S_1 - S_2 \approx r^2 (1,73 - 1,57) \approx 0,16r^2, \quad (2)$$

где S_1 – площадь треугольника KLM, S_2 – площадь трех частей окружностей, образованных сторонами треугольника, r – радиус частицы вольфрамового порошка.

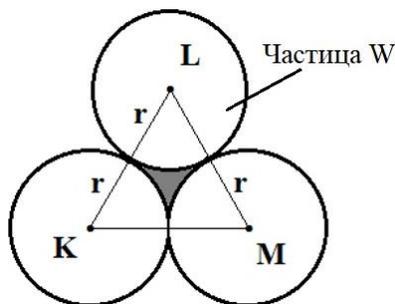


Рис. 7. Фрагмент упаковки вольфрамовых частиц фракции А и фракции С в металлизационном слое

Исходя из расчета, при самой плотной упаковке вольфрамовых частиц фракции А площадь поперечного сечения капилляра в металлизационном слое составляет $S_A \approx 0,14 \text{ мкм}^2$, а для фракции С – $S_C \approx 0,64 \text{ мкм}^2$.

Далее смоделирована ситуация при смешении фракции А и фракции С (фракция В) и проведен сравнительный анализ площади поперечного сечения капилляров металлизационного слоя S_B с предыдущими результатами.

В металлизационном слое керамики, состоящем из мелкой и крупной фракций, возможно внедрение частицы мелкой фракции между тремя или четырьмя частицами крупной фракции (рис. 8).

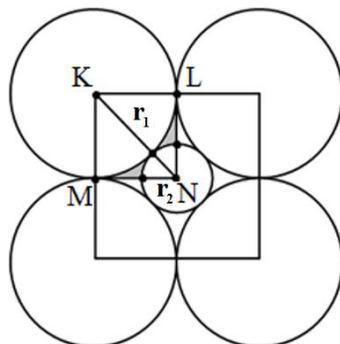


Рис. 8. Фрагмент упаковки вольфрамовых частиц фракции В в металлизационном слое

Анализ показал, что случай с тремя частицами не имеет смысла, так как при самой плотной упаковке частиц (см. рис. 7) между ними возможно внедрение только ультрадисперсной частицы, но они не используются в реальном

производстве. Таким образом, рассмотрен случай с четырьмя частицами, и определена возможность внедрения частицы фракции А между четырьмя частицами фракции С при самой плотной упаковке последних (когда четыре частицы касаются друг друга). Для этого определен максимальный размер частицы мелкой фракции, которую можно «внедрить» между частицами крупной фракции.

Исходя из геометрических соображений, найдено выражение для определения радиуса частицы мелкой фракции:

$$(r_1 + r_2)^2 = 2r_1^2 \rightarrow r_2 \approx 0,41r_1. \quad (3)$$

На основе приведенных расчетов найден максимальный размер частицы мелкой фракции, который может поместиться между четырьмя частицами крупной фракции при их самой плотной упаковке, он составляет 0,41 от размера частицы крупной фракции. Для нашего случая $r_1 = 2$ мкм, тогда максимальное значение $r_2 = 2 \times 0,41 = 0,82$ мкм. Учитывая физико-химические процессы, протекающие при спекании металлических частиц, предложенную модель можно использовать для случая, когда $r_2 = 0,9$ мкм.

Такое расположение вольфрамовых частиц в металлизационном слое образует 4 одинаковых капилляра, площадь поперечного сечения которых определена следующей формулой:

$$S = S_1 - (S_2 + S_3), \quad (4)$$

где S_1 – площадь квадрата KLMN, S_2 – площадь 1/4 частицы фракции С, S_3 – площадь 1/4 частицы фракции А.

Выразив данные площади через радиусы рассматриваемых частиц, получим

$$S = r_1^2 - 0,785(r_1^2 + r_2^2), \quad (5)$$

где r_1 – радиус частицы фракции С; r_2 – радиус частицы фракции А.

Таким образом, подставляя численные значения в формулу (4), получили, что для фракции В площадь поперечного сечения капилляров составила $S_B \approx 0,075$ мкм². В итоге получен численный результат, который показывает, что S_B меньше S_A в 2,1 раза, S_B меньше S_C в 8,5 раза.

Исходя из современной теории капиллярности, межслойный переход с упаковкой частиц фракции В будет лучше пропитываться стеклофазой вследствие большей величины капиллярного давления, которая, в свою очередь, возрастает из-за увеличения разности между шириной капилляров в керамике и металлизации. Другими словами, при фиксированной ширине капилляров (площади поперечного сечения) керамики наилучшая степень пропитки межслойного перехода стеклофазой наблюдается при самой плотной упаковке вольфрамовых частиц, при этом формируются наиболее узкие капилляры в металлизационном слое. Это обстоятельство, как показывают результаты экспериментальных исследований, приводит к наилучшей степени согласованности коэффициентов усадки керамики и межслойного перехода.

Исходя из полученных данных, легко объяснить направление деформации металлизационного диска на рис. 5 в сторону керамики (деформация со

знаком «+»). Это значит, что металлизационный слой не пропитался стеклофазой, и керамика, изначально имеющая больший коэффициент усадки в сравнении с металлизационным слоем, сжалась быстрее межслойного перехода. На основании полученных данных можно утверждать, что для формирования межслойных переходов использовать монофракционный вольфрамовый порошок со средним размером частиц ≥ 2 мкм не рекомендуется.

Помимо микроструктуры межслойных переходов на согласованность температурных усадок системы материалов «керамика – межслойный переход» может влиять фактор формы самого межслойного перехода. Анализ производства показал, что форма межслойных переходов может быть представлена в виде тороидального или сплошного цилиндра [1, 16] в зависимости от наличия осесимметричной цилиндрической полости (поры), локализуемой преимущественно в центре межслойного перехода. На рис. 9 представлены фотографии межслойных переходов исследованных форм. Снимки получены на основе шлифов тестовых образцов, изготовленных в условиях массового производства.

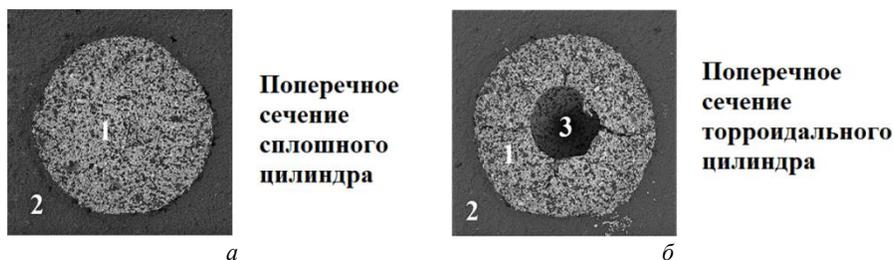


Рис. 9. Изображения микроструктуры поперечного сечения межслойного перехода: а – в форме сплошного цилиндра; б – в форме тороидального цилиндра. 1 – межслойный переход, 2 – керамика; 3 – полость в межслойном переходе

Результатами теоретических расчетов, приведенными в работах [1, 16], показано, как влияют тороидальная форма межслойного перехода и размеры цилиндрической полости на образование микротрещин керамики. Для этого межслойный переход был представлен в виде толстостенной цилиндрической оболочки, подвергающейся воздействию внутреннего и внешнего давлений. На рис. 10 показана модель межслойного перехода, необходимая для проведения расчетов и оценки напряжений на его внутренней и внешней границах.

На основе данной расчетной модели в работе [1] найдены выражения для оценки радиальных и тангенциальных напряжений на внутренней и внешней границах межслойного перехода тороидальной формы. При этом доказано, что тангенциальные напряжения на наружной и внутренней стенках межслойного перехода возрастают с увеличением диаметра осесимметричной центральной поры, т.е. с уменьшением толщины стенки цилиндрической оболочки (рис. 11).

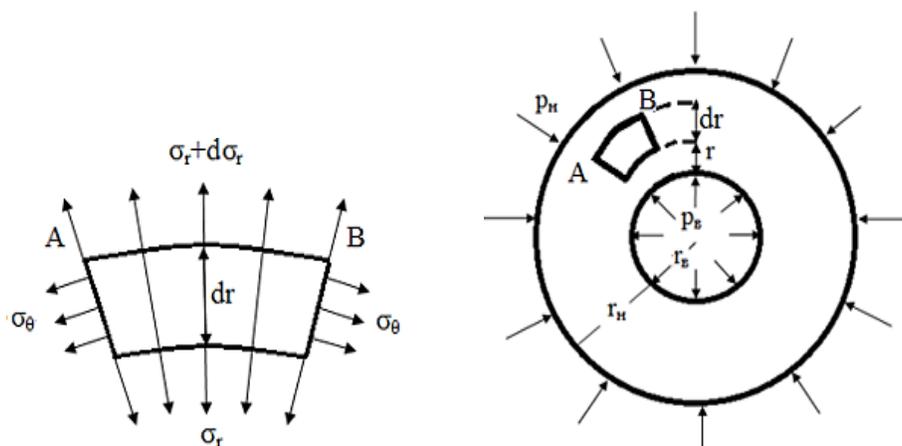


Рис. 10. Расчетная модель межслойного перехода тороидальной формы

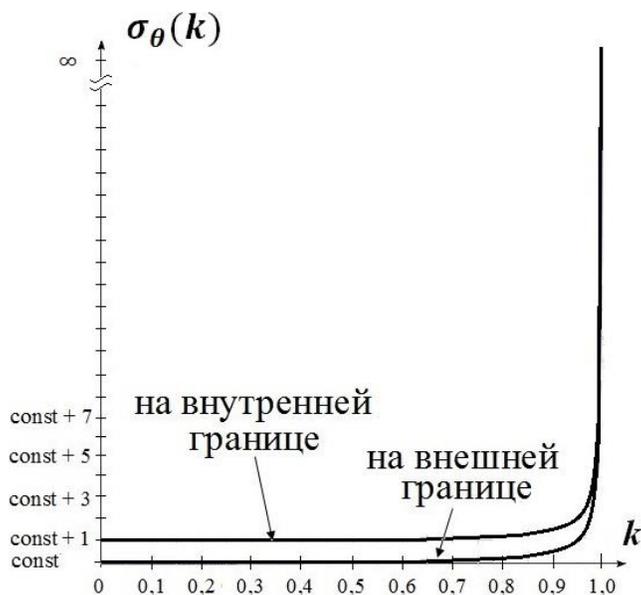


Рис. 11. График зависимости тангенциальных напряжений на внутренней и внешней границах межслойного перехода от диаметра цилиндрической поры

Параметр k (см. рис. 11) введен для удобства оценки уровня тангенциальных напряжений и вычисляется отношением внутреннего диаметра межслойного перехода к внешнему.

Результаты проведенного анализа показывают, что наличие цилиндрической полости в объеме межслойного перехода приводит к появлению тангенциальных напряжений на внутренней и внешней его границах во время спекания металлокерамической платы. При этом структурные напряжения возрастают при увеличении диаметра полости, что приводит к образованию

трещин, начинающихся от внутренней границы тороидального межслойного перехода (рис.12).

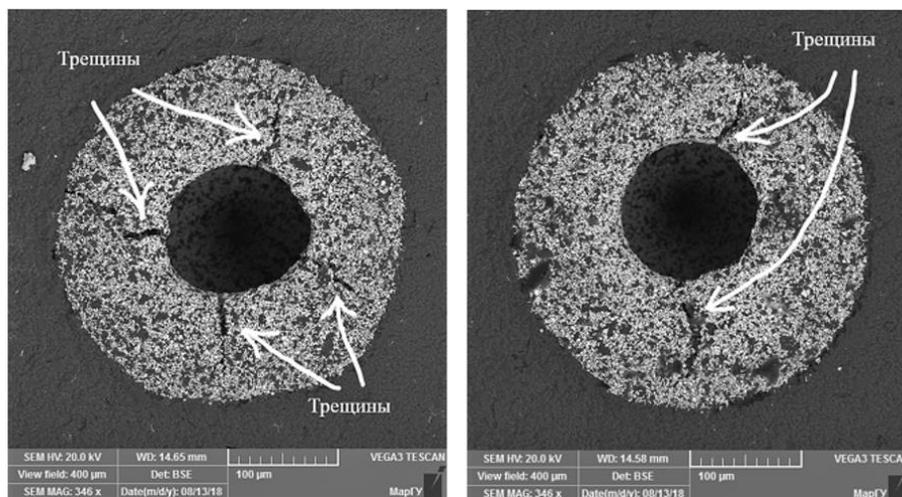


Рис. 12. Изображения микроструктуры поперечного сечения тороидальных межслойных переходов с дефектами

Эта теоретическая гипотеза наряду с полученными изображениями микроструктуры хорошо согласуется с экспериментальными данными по температурной усадке межслойных переходов тороидальной и цилиндрической форм (рис. 13).

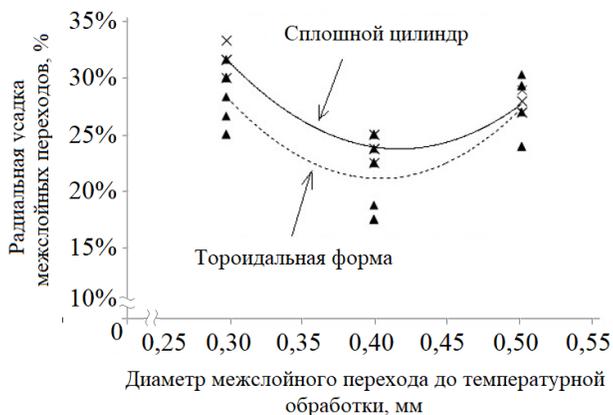


Рис. 13. Сравнительные кривые радиальной усадки межслойных переходов тороидальной формы и межслойных переходов в форме сплошного цилиндра для диаметров 0,3, 0,4 и 0,5 мм

Результаты исследования показали, что радиальная температурная усадка межслойных переходов тороидальной формы ниже в среднем на 4% в сравнении с показателем радиальной усадки межслойных переходов,

представленных в форме сплошного цилиндра. При этом такая зависимость справедлива для всех исследуемых диаметров межслойных переходов и объясняется тем, что во время спекания межслойного перехода тороидальной формы, помимо наличия внешнего давления со стороны керамики, обусловленного остаточным эффектом усадки платы на спадающем участке температурной кривой спекания, отмечается наличие внутреннего давления, обусловленного содержанием газа в полости в виде продуктов деструкции органики, которые оказывают давление на внутренние стенки межслойного перехода и тормозят эффект температурной усадки.

Анализ технологии формирования межслойных переходов показал, что образование осесимметричной цилиндрической полости может происходить из-за несоответствия диапазона вязкости пасты и диаметра заполняемого переходного отверстия. Исследования показали, что для каждого диаметра отверстия существует так называемый низковязкий диапазон металлизационных паст, способствующий низкой формоустойчивости межслойного перехода. Необходимо отметить, что низковязкая паста обладает меньшей концентрацией вольфрамового порошка в своем объеме в отличие от высоковязкой.

Вследствие объемной усадки, обусловленной испарением обильного содержания органической составляющей низковязкой пасты, она начинает проваливаться вниз, образуя тем самым глубокую полость (тороидальность межслойного перехода). Оптимальным условием для создания хорошей формоустойчивости межслойных переходов является состав пасты с определенной объемной долей вольфрамового порошка, обеспечивающего плотное заполнение переходного отверстия и устойчивый каркас контактирующих между собой металлизационных частиц. Как показали результаты экспериментов, этого можно добиться с помощью подбора оптимальной вязкости металлизационной пасты. На рис.14 представлены результаты экспериментов по измерению размера полости в объеме межслойных переходов диаметром от 0,1 до 0,5 мм.

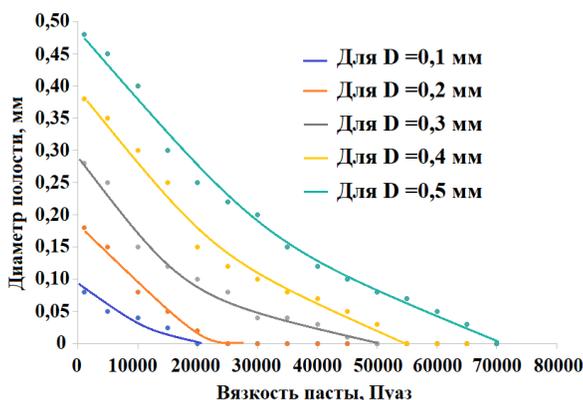


Рис. 14. Изменение диаметра полости в объеме межслойного перехода в зависимости от вязкости металлизационной пасты для диаметров переходных отверстий от 0,1 до 0,5 мм

Точки пересечения кривых с осью абсцисс определяют оптимальную вязкость металлizationной пасты для конкретного диаметра переходного отверстия, которая гарантированно позволяет сформировать сплошной межслойный переход без цилиндрической полости, т.е. исключить образование тороидальной формы и снизить вероятность развития структурных напряжений внутри объема межслойного перехода. Так, для переходных отверстий диаметром 0,1 мм с целью исключения образования тороидальной формы межслойных переходов необходимо использовать пасту со значением вязкости не менее 20 000 Пуаз, для 0,2 мм – не менее 25 000 Пуаз, для 0,3 мм – не менее 50 000 Пуаз, для 0,4 мм – не менее 55 000 Пуаз, наконец, для диаметра 0,5 мм – не менее 70 000 Пуаз. Измерения значений вязкости формирующих металлizationных паст проводили методом, описанным в работе [17], ввиду высоких значений.

Все приведенные результаты исследований получены экспериментальным путем в реальных производственных условиях, являются статистически значимыми и нашли практическое применение в производстве металлокерамических корпусов для интегральных микросхем.

Выводы

1. Изготовлен ряд модельных образцов из высокоглиноземистой керамической массы с содержанием 91% Al_2O_3 в виде металлокерамических плат с разными геометрическими параметрами межслойных переходов, согласно описанному в работе методу.

2. Обнаружен размерный эффект зависимости усадок коммутирующих межслойных переходов от плотности их размещения на поверхности плат. Установлено, что усадки межслойных переходов при равных их диаметрах прямо пропорциональны плотностям размещения межслойных переходов. Исследования проведены на межслойных переходах диаметрами от 0,1 до 0,5 мм с расстояниями между ними от 1 до 3 мм. Предложены возможные механизмы проявления эффекта.

3. Установлено доминирующее влияние параметров металлizationных паст на возможность физико-химического согласования системы «керамика – межслойный переход» в период температурной обработки плат. В качестве реализуемых параметров выступают вязкость металлizationной пасты и дисперсность порошкообразного материала (вольфрама).

4. Проведен сравнительный анализ согласованности коэффициентов усадок керамики и вольфрамовой металлization в зависимости от дисперсности вольфрамовых порошков и формы межслойного перехода.

5. Выявлено, что тороидальная форма межслойного перехода, характеризующаяся наличием цилиндрической полости, которая, в свою очередь, является инициатором тангенциальных напряжений в объеме перехода, приводит к образованию микротрещин. Сплошные межслойные переходы имеют повышенную устойчивость к температурным воздействиям, но при этом не

исключается возможность образования микротрещин на границе «керамика – межслойный переход».

6. Проведен сравнительный петрографический анализ вольфрамовых металлизаций межслойных переходов различных вариантов тестовых образцов, результаты которого позволили усовершенствовать и оптимизировать технологию изготовления межслойных переходов исследуемых диаметров.

7. Выработаны практические рекомендации для проектирования и изготовления коммутационных плат и металлокерамических корпусов. Результаты исследования могут быть использованы при проектировании и изготовлении коммутационных плат, а также перспективных многовыводных корпусов с большим количеством и высокой плотностью размещения межслойных переходов.

8. Анализ литературных источников показал научную новизну обнаруженных размерных эффектов и оригинальность практических разработок. Продолжение работ по данному направлению исследований является практически значимым и крайне актуальным.

Список источников

1. Ермолаев Е.В., Скулкин Н.М. Разгерметизация металлокерамических корпусов в области межслойных проводников в производственных условиях // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Сер. Радиотехнические и инфокоммуникационные системы. 2014. Т. 1. С. 87–92.
2. Lee J., Ma Q., Marieb T., Mack A.S., Fujimoto H., Flinn P., Woolery B., Keys L. Measurement and mode lingor intrinsic stresses in CVD W lines // MRS Online Proceedings Library (OPL). 1995. Vol. 391. Art. 115.
3. Ma Q., Lee J., Fujimoto H. Probing stresses in metal trenches using Raman piezo-spectroscopy // Advances in Electronic Packaging. 1997. Vol. 19. P. 8–16.
4. Greenebaum B., Sauter A.I., Flinn P.A., Nix W.D. Stress in metal lines under pas-sivation; comparison of experiment with finite element calculations // Journal of Applied Physics Letters. 1991. Vol. 17. P. 1845–1847.
5. Shen Y.L., Suresh S., Blech I.A. Stress-es, curvatures, and shape changes arising from patterned lines on silicon wafers // Journal of Applied Physics. 1996. Vol. 3. P. 1388–1398.
6. Korhonen M.A., Borgesen P. Stress evolution due to electromigration in confined metal lines // Journal of Applied Physics. 1993. Vol. 73. P. 3790–3799.
7. Suo Z.L. Stable state of interconnect under temperature change and electric current // Journal of Acta Materialia. 1998. Vol. 11. P. 3725–3732.
8. Афонов О.Н. Влияние конструктивных и технологических факторов на коррозию металлокерамических корпусов интегральных схем : дис. ... канд. техн. наук. Йошкар-Ола, 2005. 152 с.
9. Михеева Е.В. Контроль спаев металлокерамических плат и корпусов микросхем в условиях массового производства : дис. ... канд. техн. наук: автореф. Йошкар-Ола, 2004. 153 с.
10. Зуев А.В. Экспертная система контроля качества продукции в процессе производства металлокерамических и коммутационных плат : дис. ... канд. техн. наук. Йошкар-Ола, 2006. 149 с.
11. Otsuka K., Ucami T., Sekihata M. Interfacial bond strength in alumina ceramics metallized and covered with tungsten // Journal of the American Ceramic Society. 1981. Vol. 5. P. 540–545.

12. Chance D.A. Refractory Metallization of Green Ceramic // *Journal of Metallurgical Transation*. 1970. Vol. 1. P. 685–694.
13. Liu X.H., Suo Z., Fujimoto H. Developing rules to avert cracking and debonding in integrated circuits // *Engineering Fracture Mechanics*. 2000. Vol. 66. P. 387–402.
14. Freund L., Kim K. Spiral cracking around a strained cylindrical inclusion in a brittle material and implications for vias in integrated circuits // *MRS Symposium Proceedings*. 1991. Vol. 226. P. 291–302.
15. Xia Z.C., Hutchinson J.W. Crack pat-terns in thin films // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2000. Vol. 48. P. 1107–1131.
16. Ермолаев Е.В. Структурные напряжения в межслойных проводниках металлокерамических корпусов в производственных условиях // *Проектирование и технология электронных средств*. 2014. № 1. С. 42–50.
17. Способ измерения вязкости высоковязких жидкофазных сред : пат. RU 2738911 Рос. Федерация № 2020109808; заявл. 05.03.2020; опубл. 18.12.2020, Бюл. № 35. 8 с.

References

1. Ermolaev E.V.; Skulkin N.M. Razgermetizaciya metallokeramicheskikh korpusov v oblasti mezhslonnyh provodnikov v proizvodstvennyh usloviyah. *Vestnik PGTU. Seriya «Radio-tekhnicheskie i infokommunikacionnye sistemy»*. 2014, 1, 87–92. (in Russian)
2. Lee J.; Ma Q.; Marieb T.; Mack A.S.; Fujimoto H.; Flinn P.; Woolery B.; Keys L. Measurement and mode I and II intrinsic stresses in CVD W lines. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 1995, 391, 115. <https://doi.org/10.1557/PROC-391-115>
3. Ma Q.; Lee J.; Fujimoto H. Probing stresses in metal trenches using Raman piezo-spectroscopy. *Advances in Electronic Packaging*. 1997, 19, 8–16.
4. Greenebaum B.; Sauter A.I.; Flinn P.A.; Nix W.D. Stress in metal lines under pas-sivation; comparison of experiment with finite element calculations. *Journal of Applied Physics Letters*. 1991, 17, 1845–1847. <https://doi.org/10.1063/1.105075>
5. Shen Y.L.; Suresh S.; Blech I.A. Stress-es, curvatures, and shape changes arising from patterned lines on silicon wafers. *Journal of Applied Physics*. 1996, 3, 1388–1398. <https://doi.org/10.1063/1.362938>
6. Korhonen M.A.; Borgesen P. Stress evolution due to electromigration in confined metal lines. *Journal of Applied Physics*. 1993, 73, 3790–3799. <https://doi.org/10.1063/1.354073>
7. Suo Z.L. Stable state of interconnect under temperature change and electric current. *Journal of Acta Materialia*. 1998, 11, 3725–3732. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00098-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00098-6)
8. Afonov O.N. *Vliyanie konstruktivnyh i tekhnologicheskikh faktorov na korroziyu metallokeramicheskikh korpusov integral'nyh skhem*: dis. na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tekhn. nauk. Joshkar-Ola, 2005. 152 s. (in Russian)
9. Miheeva E.V. *Kontrol' spaeв metallokeramicheskikh plat i korpusov mikroskhem v usloviyah massovogo proizvodstva*: avtoref. dis. na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk: dis. na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tekhn. nauk. Joshkar-Ola, 2004. 153 s. (in Russian)
10. Zuev A.V. *Ekspertnaya sistema kontrolya kachestva produkcii v processe proizvodstva metallokeramicheskikh i kommutacionnyh plat*: dis. na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tekhn. nauk. Joshkar-Ola, 2006. 149 s. (in Russian)
11. Otsuka K.; Ucamı T.; Sekihata M. Interfacial bond strength in alumina ceramics metallized and covered with tungsten, *Journal of the American Ceramic Society*. 1981, 5, 540–545.
12. Chance D.A. Refractory Metallization of Green Ceramic. *Journal of Metallurgical Transation*. 1970, 1, 685–694. <https://doi.org/10.1007/BF02811596>
13. Liu X.H.; Suo Z.; Fujimoto H. Developing rules to avert cracking and debonding in integrated circuits. *Engineering Fracture Mechanics*. 2000, 66, 387–402. [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(00\)00024-2](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(00)00024-2)

14. Freund L.; Kim K. Spiral cracking around a strained cylindrical inclusion in a brittle material and implications for vias in integrated circuits. *MRS Symposium Proceedings*. 1991, 226, 291–302. <https://doi.org/10.1557/PROC-226-291>
15. Xia Z.C.; Hutchinson J.W. Crack patterns in thin films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2000, 48, 1107–1131. [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(99\)00081-2](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(99)00081-2)
16. Ermolaev E.V. Strukturnye napryazheniya v mezhslonnykh provodnikah metallokeramicheskikh korpusov v proizvodstvennykh usloviyah. *Design and Technology of Electronic Means*. 2014, 1, 42–50. (in Russian)
17. *Sposob izmereniya vyazkosti vysokovyazkikh zhidkofaznykh sred*: pat. 2738911 Ros. Federaciya № 2020109808; zayavl. 05.03.2020; opubl. 18.12.2020, Byul. № 35. 8 s. (in Russian)

Сведения об авторах:

Ермолаев Евгений Валерьевич – старший преподаватель физико-математического факультета Марийского государственного университета (Йошкар-Ола, Россия). E-mail: genek2011@inbox.ru

Жуков Илья Александрович – доктор технических наук, заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: gofra930@gmail.com

Ткачев Дмитрий Александрович – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: d.tkachev11@gmail.com

Григорьев Михаил Владимирович – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории высокоэнергетических систем и новых технологий Научно-исследовательского института прикладной математики и механики при Томском государственном университете (Томск, Россия). E-mail: mvgrigoriev@yandex.ru

Ахмадиева Анастасия Алексеевна – аспирант, лаборант лаборатории нанотехнологий металлургии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: nas99.9@yandex.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Ermolaev Evgeny V. – Senior Lecturer at the Faculty of Physics and Mathematics of the Mari State University (*Yoshkar-Ola, Russia*). E-mail: genek2011@inbox.ru

Zhukov Ilya A. – Doctor of Technical Sciences, Head of the Laboratory of Metallurgy Nanotechnologies, Tomsk State University (Tomsk, *Russia*). E-mail: gofra930@gmail.com

Tkachev Dmitrii A. – Post-Graduate Student, Junior Researcher of the Laboratory of Metallurgy Nanotechnologies, Tomsk State University (Tomsk, *Russia*). E-mail: d.tkachev11@gmail.com

Grigoriev Mikhail V. – PhD., Researcher at the Laboratory of High-Energy Systems and New Technologies of the Research Institute of Mechanical Engineering and Mathematics at Tomsk State University (Tomsk, *Russia*). E-mail: mvgrigoriev@yandex.ru

Akhmadieva Anastasia A. – Post-Graduate Student, laboratory assistant of the Laboratory of Metallurgy Nanotechnologies, Tomsk State University (Tomsk, *Russia*). E-mail: nas99.9@yandex.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 20.09.2023; принята к публикации 15.12.2023
The article was submitted 20.09.2023; accepted for publication 15.12.2023

Научная статья

УДК 541, 678

doi: 10.17223/24135542/32/11

Исследование эпоксиангидридного связующего с наполнителями углеродных нанотрубок и карбида кремния методами рентгеноструктурного и динамического механического анализа

**Айсен Анатольевич Кычкин¹, Анатолий Константинович Кычкин²,
Михаил Петрович Лебедев³**

¹ ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН, Якутск, Россия

^{1, 2, 3} Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова
Сибирского отделения РАН, Якутск, Россия

¹ *icen.kychkin@mail.ru*

² *kychkinplasma@mail.ru*

³ *m.p.lebedev@mail.ru*

Аннотация. Исследуются изменения структуры и механических свойств эпоксиангидридного связующего при различных наполнителях, в качестве которых использованы углеродные нанотрубки (УНТ) и дисперсный порошок карбида кремния (КК).

На основе рентгеноструктурного анализа определены функции радиального распределения (ФРП) и установлено, что добавление компонента КК в эпоксидную матрицу приводит к уменьшению интенсивности первого диффузионного пика и его уширению. Изменение параметров первого диффузионного пика отражает ситуацию уменьшения числа атомов в кластерах. Наполнение эпоксидной матрицы компонентом УНТ приводит к росту значений z_1/z_2 , сопровождающемуся увеличением значений наиболее вероятных кратчайших расстояний r_1 между ближайшими атомами, тогда как наполнение эпоксидной матрицы компонентом КК приводит к уменьшению значений z_1/z_2 , которое сопровождается уменьшением значений наиболее вероятных кратчайших расстояний r_1 между ближайшими атомами.

Полученные данные динамического механического анализа (ДМА) подтверждают смещение температуры стеклования, при этом анализ динамического модуля упругости показывает, что введение наполнителя КК приводит к увеличению модуля упругости, связанному как с формированием дополнительных узлов сшивки, так и с формированием физической сетки (кластера частиц) и взаимодействием между частицами.

В присутствии наполнителей обоих типов интервал релаксационного периода увеличивается на 5–7°C, что свидетельствует о изменении термо- и упругостойкости исходного связующего. Анализ динамического модуля упругости показывает, что введение наполнителя КК приводит к увеличению модуля на 20,8% (при 0,75 мас. %) и 10,4% (при 3 мас. %). Однако при связующем с 0,75 мас. % КК начало перехода в эластичное состояние и углы наклона кривых совпадают с исходным связующим. Тем самым стабильность вязкоупругих свойств сохраняется для обеих систем в интервале температур 40–115°C. Присутствие в эпоксидном связующем наполнителей приводит к увеличению максимумов тангенса угла механических

потерь, при этом ширины пиков почти не меняются. На основании этого можно предположить, что рассмотренные наполненные системы могут обладать большей демпфирующей способностью по сравнению с исходной, т.е. в данных структурах возникают «очаги трения».

Обработка результатов рентгеноструктурного анализа методом ФРП расширяет информацию о разных структурно-фазовых изменениях, происходящих при взаимодействии эпоксиангидридного связующего с добавками. Полученные результаты свидетельствуют, что компоненты КК и УНТ не только изменяют вязкоупругие свойства эпоксиангидридного связующего, но и приводят к его структурным изменениям. Выявлено, что наполнение эпоксидной матрицы компонентом КК приводит к уменьшению значений наиболее вероятных кратчайших расстояний r_1 между ближайшими атомами, при этом чем плотнее упаковка, тем меньше энергия, затрачиваемая на отверждение связующего, что приводит к уменьшению температуры стеклования и увеличению динамического модуля упругости.

Ключевые слова: эпоксиангидридное связующее, наполнение, карбид кремния, углеродные нанотрубки, рентгеноструктурный анализ, вязкоупругие свойства

Для цитирования: Кычкин А.А., Кычкин А.К., Лебедев М.П. Исследование эпоксиангидридного связующего с наполнителями углеродных нанотрубок и карбида кремния методами рентгеноструктурного и динамического механического анализа // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 144–163. doi: 10.17223/24135542/32/11

Original article

doi: 10.17223/24135542/32/11

Study of epoxyanhydride binder with fillers of carbon nano tube and silicon carbide by methods of X-ray structural and dynamic mechanical analysis

Aisen A. Kychkin¹, Anatoliy K. Kychkin², Mikhail P. Lebedev³

¹ *Federal Research Center “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, Yakutsk, Russia*

^{1, 2, 3} *V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia*

¹ *icen.kychkin@mail.ru*

² *kychkinplasma@mail.ru*

³ *m.p.lebedev@mail.ru*

Abstract. This paper presents the results of studies of changes in the structure and mechanical properties of an epoxyanhydride binder with various fillers, carbon nanotubes (CNTs) and dispersed silicon carbide powder (SiC).

Based on X-ray diffraction analysis, the radial distribution functions (RDFs) were determined and it was found that the addition of the CC component to the epoxy matrix leads to a decrease in the intensity of the first diffusion wave and to its broadening. The change in the parameters of the first diffusion peak reflects the situation of a decrease in the number of atoms in clusters. It has been established that filling the epoxy matrix with the CNT component leads to an increase in the values of z_1/z_2 , which is accompanied by an increase in the values of the most probable shortest distances r_1 between nearest atoms. Whereas, filling the epoxy matrix with the CC component leads to

a decrease in the values of z_1/z_2 , which is accompanied by a decrease in the values of the most probable shortest distances r_1 between nearest atoms

The obtained data from dynamic mechanical analysis (DMA) confirm the shift in the glass transition temperature, while the analysis of the dynamic modulus of elasticity shows that the introduction of the KK filler leads to an increase in the elastic modulus, associated with the formation of additional crosslinking nodes, as well as the formation of a physical network (cluster of particles) and their interaction between particles.

In the presence of fillers of both types, the relaxation period interval increases by 5-7°C, which indicates a change in the thermal and elastic resistance of the original binder. Analysis of the dynamic modulus of elasticity shows that the introduction of the KK filler leads to an increase in the modulus by 20.8% (at 0.75 mass.%) and 10.4 (at 3 mass.%). However, with a binder with 0.75 mass.%, the beginning of the transition to the elastic state and the slope angles of the curves coincide with the initial binder. Thus, the stability of viscoelastic properties is maintained for both systems in the temperature range 40-115°C. The presence of fillers in the epoxy binder leads to an increase in the maxima of the mechanical loss tangent, while the widths of the peaks remain almost unchanged. Based on this, it can be assumed that the considered filled systems may have a greater damping capacity compared to the original one, that is, “foci of friction” arise in these structures.

As a result of the research, it was established that processing the results of X-ray diffraction analysis by the X-ray diffraction method adds information about the different mechanisms of structural and phase changes that occur during the interaction of additives with the components of the epoxyanhydride binder. The results obtained indicate that the components of CC and CNT not only change the viscoelastic properties of the epoxyanhydride binder, but also lead to its structural changes. As revealed, filling the epoxy matrix with a CC component leads to a decrease in the values of the most probable shortest distances r_1 between nearest atoms and thus, the denser the packing, the less energy spent on curing the binder, which leads to a decrease in the glass transition temperature and an increase in the dynamic modulus of elasticity.

Keywords: epoxyanhydride binder, filling, silicon carbide, carbon nanotubes, X-ray diffraction analysis, viscoelastic properties

For citation: Kychkin, A.A., Kychkin, A.K., Lebedev, M.P. Study of epoxyanhydride binder with fillers of carbon nano tube and silicon carbide by methods of X-ray structural and dynamic mechanical analysis. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 32, 144–163. doi: 10.17223/24135542/32/11

Введение

Практически все параметры волокнистых композиционных полимерных материалов зависят от свойств применяемых волокон, а также свойств связующего и адгезионного взаимодействия с наполнителем [1]. В настоящее время методами физического и химического наполнения полимерных матриц эффективно решаются задачи повышения стойкости к трещинообразованию и вязкости разрушения [2, 3]. К физическим методам можно отнести: наполнение дисперсными частицами, смешение полимеров, эластификацию, ориентированное наполнение и термическую обработку. При пластификации можно достичь одновременного понижения температур хрупкости, стеклования и текучести, что положительно влияет на потребительские

качества полимерных материалов. Наиболее простым в технологическом отношении является введение наполнителей в виде жестких частиц [4–9].

В направленном выборе способа наполнений, введении жестких наполнителей в виде наночастиц и создании оптимальных технологических решений кроются обширные возможности для получения материалов с требуемыми свойствами.

Особый интерес представляет наполнение дисперсными частицами, т.е. введение в полимерное связующее небольших количеств добавок, отличающихся от самого связующего своей химической структурой. Применение наполнителей влияет на процессы структурообразования, что приводит к упрочнению полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Известно, что эпоксидные связующие обладают относительно высокими прочностными характеристиками при растяжении и низкими характеристиками при ударной вязкости [10, 11]. Как отмечают многие исследователи [12–16], применение различных видов наполнителей в качестве добавок при правильном их выборе и совместимости с полимерным связующим увеличивает ударную вязкость в 2–3 раза.

Таким образом, вводя специальные наполнители, изменяя объемную долю, форму и тип наполнителя, а также технологию смешения можно управлять структурой композиционного материала. Информацию о закономерностях изменения свойств при наполнении неметаллических материалов получают при использовании методов динамического механического и термомеханического анализа, дилатометрии, ИК-спектроскопии, микроскопии, диэлектрической спектрометрии и др., позволяющих сравнивать показатели свойств в широком интервале температур и анализировать молекулярную подвижность и релаксационные процессы полимеров в различных физических состояниях, в том числе при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Актуальными задачами становятся установление взаимосвязи методов исследований состава, структуры и свойств композиционных наполненных полимерных материалов, выявление роли упрочняющих наполнителей.

Материалы и методы исследования

В качестве материалов исследования были использованы полимерные образцы горячего отверждения ЭДИ на основе эпоксиднодиановой смолы ЭД-20 с ангидридным отвердителем Изо-МТГФА с добавками – углеродными нанотрубками (УНТ) и карбидом кремния (КК).

Рентгеновский структурный анализ представляет собой совокупность методов исследования структуры материала по распределению в пространстве и интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного на анализируемом объекте.

Рентгеноструктурный анализ отвержденных образцов связующего проводился на рентгеновском дифрактометре ARL X'TraThermo Scientific с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (длина волны 1,54056 Å).

Для анализа дифракционных данных, полученных при помощи рассеяния рентгеновских лучей, электронов и нейтронов аморфных материалов, в настоящее время достаточно успешно используется метод нахождения параметров ближнего порядка: кратчайшего расстояния между ближайшими соседями r_1 , координационного числа z и радиуса корреляции R . Этот метод носит название построения функции радиального распределения (ФРР). При использовании данных, полученных на основе построения функции радиального распределения для многокомпонентных материалов в аморфном состоянии, состоящих из атомов разного сорта, кроме дистанционного ближнего порядка следует учитывать и «сортовой» ближний порядок [17]. Для исследований и выявления тонких эффектов влияния наполнителей были использованы образцы с максимальными процентными содержаниями: для УНТ 1 мас. %; для КК мас. 5%.

Для исследования вязкоупругих свойств полимеров и ПКМ широко распространены методы ДМА [18–23]. Влияние на величину температуры стеклования оказывают как наполнители, так и степень отверждения материала. Последняя мешает выявлению истинного воздействия наполнителей на эпоксидную матрицу. Следовательно, необходимо провести термомеханические исследования материала. Метод позволяет получить информацию о изменении механических характеристик под действием динамической нагрузки (определенной силы при определенной частоте) и контролируемой температуры.

Метод ДМА использован для исследования термомеханических свойств отвержденных связующих: модуля упругости E' , модуля потерь E'' , тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ в зависимости от температуры или частоты при различных осциллирующих нагрузках по ГОСТ Р 56753–2015 [24].

Из графиков температурной зависимости определяли температуры стеклования, плавления и других фазовых переходов.

Исследования проводились методом динамического механического анализа на приборе DMA 242 С фирмы NETZSCH. Для испытания образцов применялся держатель для трехточечного изгиба с длиной пролета между опорами 40 мм. Испытания проводились по ГОСТ Р 56753–2015 (метод В) [24] в диапазоне температур от 25 до 150°C со скоростью нагрева 5°C/мин, амплитудой 10 мкм, частотой 1 Гц в среде аргона (расход газа 50 мл/мин).

Для исследований методом ДМА были использованы отвержденные образцы размерами 50 × 10 × 2 мм.

Результаты исследований

На рис. 1–3 приведены дифрактограммы образцов исходного эпоксидного связующего и эпоксидного связующего с добавлением наполнителей КК и УНТ. Для оценки влияния наполнителей на эпоксидангидридную смолу на полученных дифрактограммах были определены следующие параметры: $V_{1/2}$ – ширина диффузного пика на полувысоте; $2\theta_i^{\max}$ – угловое положение максимума диффузного пика, I_i^{\max} – максимальная интенсивность диффузного пика; S_i – площадь под диффузным пиком; i – порядок диффузного пика.

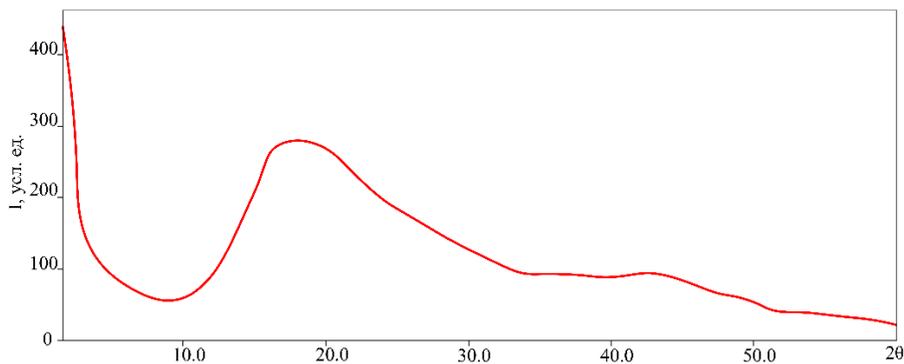


Рис. 1. Дифрактограмма исходного эпоксиангидридного связующего

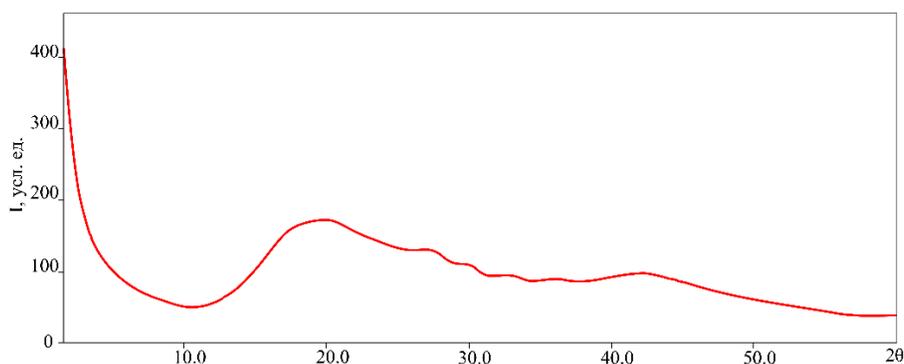


Рис. 2. Дифрактограмма эпоксиангидридного связующего с добавлением КК в количестве 5 мас. %

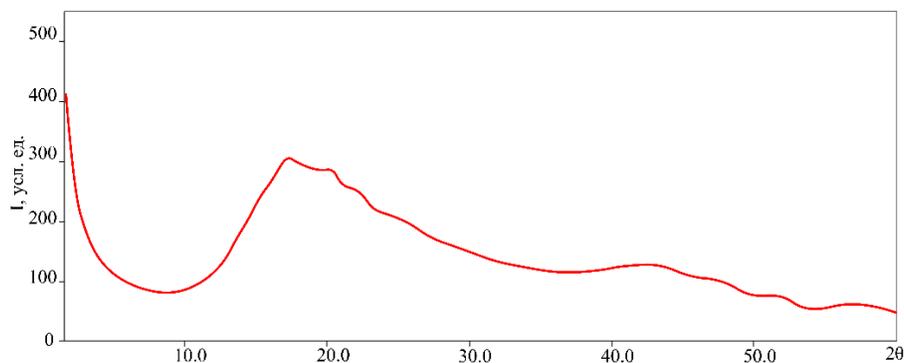


Рис. 3. Дифрактограмма эпоксиангидридного связующего с добавлением УНТ в количестве 1 мас. %

Функции структурного фактора $a(s)$ и экспериментально определенные функции рассеяния излучения на различных углах 2θ пересчитывают как функции от волнового вектора $s = 4\pi \times \sin\theta/\lambda$ по формуле

$$I(s) = N \times f^2(s) \times a(s) \quad (1)$$

Здесь $I(s)$ – интенсивность рассеянного излучения в функции от волнового вектора $s(\theta)$ – половина угла рассеяния, λ – длина волны излучения); $f(s)$ – атомный фактор, характеризующий интенсивность рассеяния изолированным атомом; N – число рассеивающих центров.

На рис. 4 а, б схематически приведены методы определения вышеприведенных параметров. Видно, что на дифрактограммах максимум второго порядка накладывается на первый. Их можно разделить графически, как это показано на рис. 4, б.

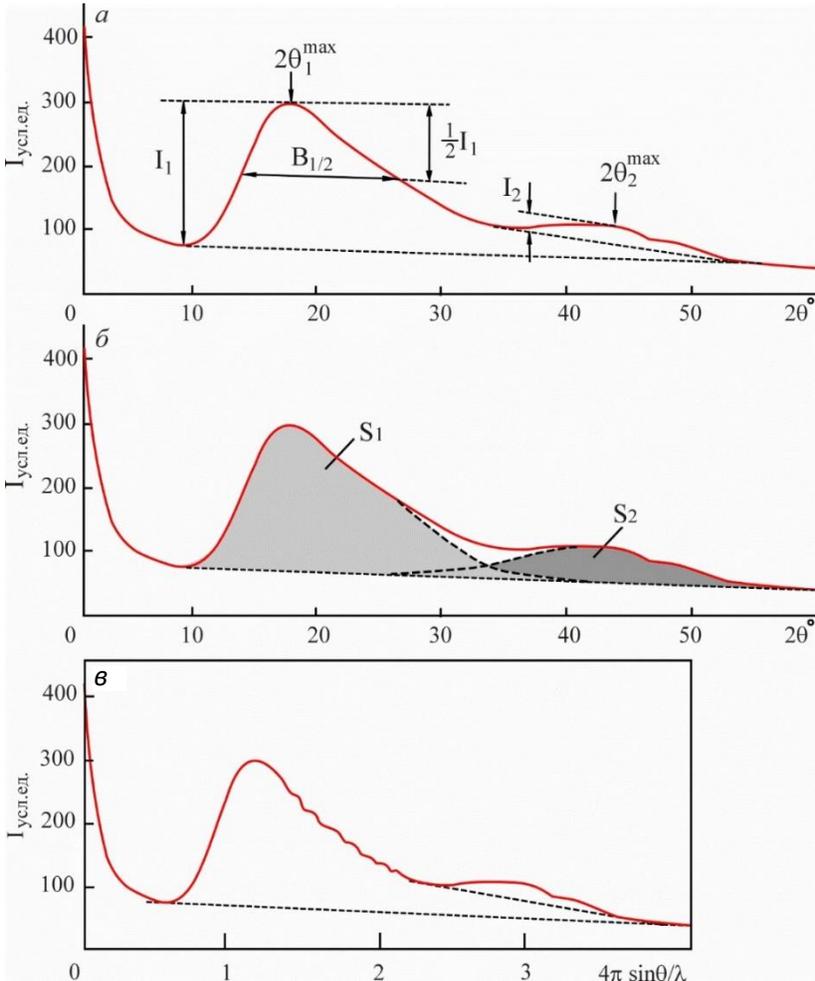


Рис. 4. Схематическое представление дифрактограммы эпоксидной матрицы без наполнителя в координатах $I(2\theta)$ с определением полуширины $B_{1/2}$ на полувысоте диффузионных максимумов и с определением углового положения максимумов первого и второго порядков (а); схема разделения первого и второго широких пиков на дифрактограмме (б); усредненная экспериментальная кривая интенсивности дифрактограммы эпоксидной матрицы без наполнителя как функция от вектора рассеяния $s = 4\pi \times \sin\theta/\lambda$ (в)

На рис. 4, в приведена усредненная функциональная зависимость рассеяния рентгеновских лучей от эпоксидной матрицы без наполнителя I от вектора рассеяния $s = 4\pi \times \sin\theta/\lambda$. Как показано выше, согласно формуле (1), экспериментально определенная интенсивность рассеяния рентгеновских лучей $I(s)$ прямо пропорциональна структурному фактору $a(s)$ [17, 25-26].

Распределение интенсивности в диффузном пике дает сведения о распределении в структуре вещества расстояний между атомами. При таком подходе мы не можем определить структуру аморфного вещества без каких-либо допущений. В этом случае важным параметром является положение первого диффузного пика на дифрактограмме, которое отражает наиболее вероятное кратчайшее расстояния r_1 между ближайшими атомами в аморфном материале. Форма и угловые интервалы, в которых расположены диффузные пики на дифрактограммах, отвечают набору межатомных расстояний для данного вещества. Площадь под первым пиком кривой ФРП позволяет определить число соседей около начального атома [17, 25, 26].

На основе определения углового положения $2\theta_1^{\max}$ первого диффузионного пика на дифрактограммах были рассчитаны наиболее вероятные кратчайшие расстояния r_1 между ближайшими атомами в исследуемых материалах [17, 25, 26]. Поскольку площади под первым S_1 и вторым S_2 диффузионными пиками соответствуют координационным числам z_1 и z_2 , можно считать, что отношение z_1/z_2 равно отношению S_1/S_2 .

На основе обработки экспериментальных дифрактограмм была получена зависимость отношения площадей диффузных максимумов первого и второго порядков S_1/S_2 от r_1 для исследуемых материалов (рис. 5).

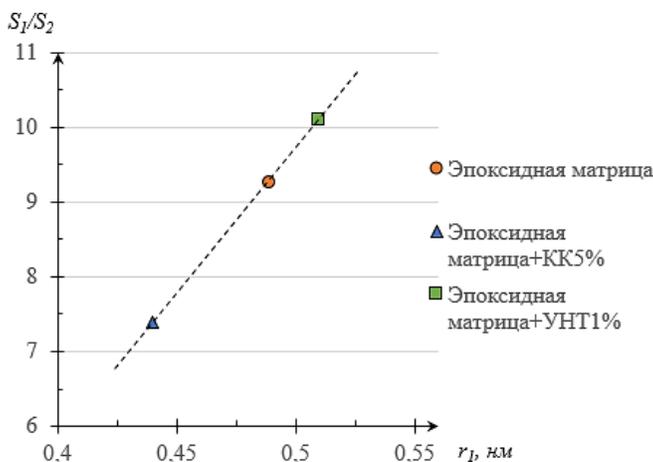


Рис. 5. Зависимость S_1/S_2 от наиболее вероятного кратчайшего расстояния r_1 между ближайшими атомами для исследуемых материалов

Поскольку отношение S_1/S_2 равно отношению координационных чисел на первой и второй координационных сферах z_1/z_2 , то из приведенной на рис. 5 зависимости можно заключить, что добавление в эпоксидную

матрицу наполнителей приводит к заметному изменению значений наиболее вероятных кратчайших расстояния r_1 между ближайшими атомами. Видно, что наполнение эпоксидной матрицы компонентом УНТ приводит к росту значений z_1/z_2 , сопровождающемуся увеличением значений наиболее вероятных кратчайших расстояний r_1 между ближайшими атомами, тогда как наполнение эпоксидной матрицы компонентом КК приводит к уменьшению значений z_1/z_2 , которое сопровождается уменьшением значений наиболее вероятных кратчайших расстояний r_1 между ближайшими атомами (рис.5).

На основе полученных из эксперимента значений ширины диффузионных пиков на полувысоте (см. рис. 4, а) был проведен расчет радиусов областей упорядочения R при помощи уравнения [27]

$$B_{1/2} = 1,58 \times 2\pi h^2 / R \quad (2)$$

где h – порядок максимума.

На основе анализа построены зависимости в координатах радиуса областей упорядочения R от наиболее вероятного кратчайшего расстояния r_1 между ближайшими атомами для исследуемых материалов (рис. 6).

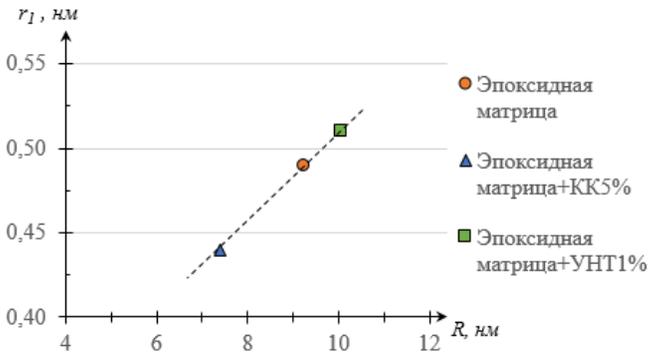


Рис. 6. Зависимость наиболее вероятного кратчайшего расстояния r_1 между ближайшими атомами для исследуемых материалов от размеров кластеров R

Анализом данной зависимости установлено, что добавление в матрицу наполнителя КК приводит к уменьшению радиуса области упорядочения R и уменьшению наиболее вероятных кратчайших расстояний r_1 между ближайшими атомами. Согласно литературным данным, размеры кластеров (или радиусы областей упорядочения) R соответствуют корреляционным радиусам кластеров. Локальное упорядоченное расположение атомов в этих кластерах отличается от расположения атомов в аморфной матрице [28]. Наполнение эпоксидной матрицы с добавлением в состав наполнителя УНТ приводит к увеличению радиуса области упорядочения R и росту наиболее вероятных кратчайших расстояний r_1 между ближайшими атомами. Введение дополнительно в эпоксидную смолу частиц КК ведет к уменьшению радиуса области упорядочения R и сопровождается понижением наиболее вероятных кратчайших расстояний r_1 между ближайшими атомами в этих областях. Таким образом, в исследуемых материалах уменьшение размеров кластеров

с упорядоченным расположением атомов характеризуется линейным уменьшением вероятных кратчайших расстояний r_1 между атомам (см. рис. 6).

Согласно литературным данным, в однокомпонентных материалах в жидком или аморфном состоянии при увеличении числа атомов в кластерах растет максимальная интенсивность высоты первого пика, а ширина этого пика при этом уменьшается [26]. Поэтому для исследуемых материалов были построены зависимость ширины диффузионного пика на полувысоте для первого диффузионного пика $B_{1/2}$ от максимальной интенсивности первого пика I_1^{\max} (рис. 7) и зависимость I_1^{\max}/I_2^{\max} от наиболее вероятного кратчайшего расстояния r_1 между ближайшими атомами (рис. 8).

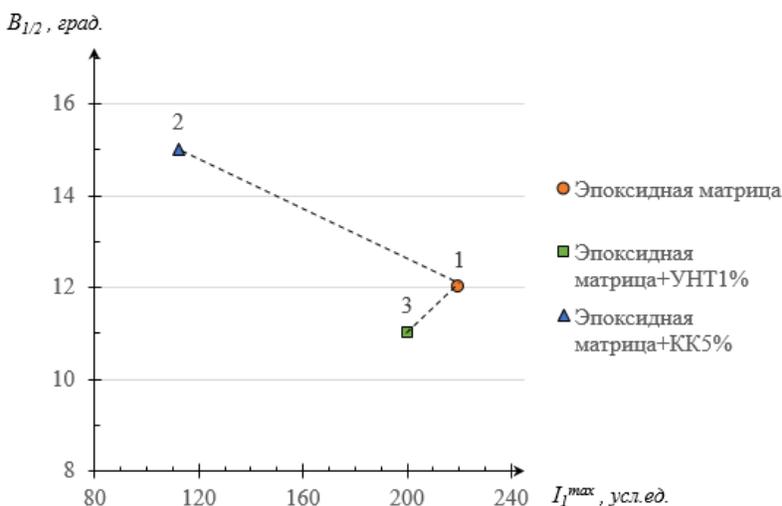


Рис. 7. Зависимость ширины диффузионного пика на полувысоте для первого диффузионного пика $B_{1/2}$ от максимальной интенсивности первого пика I_1^{\max} для исследуемых материалов

Построенная на основе данных дифрактограмм (см. рис. 1–4) зависимость на рис. 7 показывает, что добавление компонента КК в эпоксидную матрицу приводит к уменьшению максимальной интенсивности первого пика I_1^{\max} и его уширению (точки 1 и 2 на рис. 7). То есть такое изменение параметров первого диффузионного пика отражает ситуацию уменьшения числа атомов в кластерах и соответствует закономерностям, установленным из анализа рассеяния рентгеновских лучей для однокомпонентных жидкостей и аморфных материалов [26]. В нашем случае мы наблюдаем отклонение от этой закономерности при добавлении компонента УНТ в эпоксидную матрицу: уменьшение максимальной интенсивности первого пика I_1^{\max} , сопровождаемое уменьшением уширения этого пика (точки 1 и 3 на рис. 7).

Такая зависимость изменения ширины $B_{1/2}$ от максимальной интенсивности первого пика I_1^{\max} может быть вызвана разными факторами. Во-первых, в многокомпонентных материалах возможно образование поликластеров с однородным или упорядоченным их расположением в матрице [29].

Во-вторых, при наполнении УНТ полимерной матрицы происходит взаимодействие поверхности нанотрубок с полимерной матрицей и возможно образование кластеров с аморфной структурой. На основе структурных исследований подобный механизм структурных изменений установлен при получении композитов на основе полимерной матрицы с использованием углеродных нанотрубок [30].

На рис. 8 приведена зависимость отношения максимальной интенсивности пика первого порядка к интенсивности пика второго порядка I_1^{\max}/I_2^{\max} на дифрактограмме от наиболее вероятного кратчайшего расстояния r_1 между ближайшими атомами в исследуемых материалах.

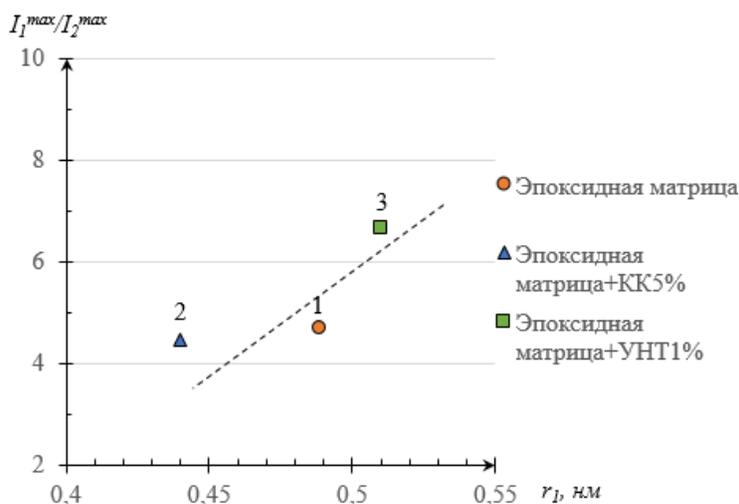


Рис.8. Зависимость I_1^{\max}/I_2^{\max} от наиболее вероятного кратчайшего расстояния r_1 между ближайшими атомами для исследуемых материалов

Выявлена линейная зависимость между отношением максимальной интенсивности пика первого порядка к интенсивности пика второго порядка I_1^{\max}/I_2^{\max} от значений вероятного кратчайшего расстояния r_1 между ближайшими атомами: с ростом r_1 линейно уменьшаются значения I_1^{\max}/I_2^{\max} . Добавление в эпоксидангидридную смолу компонентов КК приводит к уменьшению вероятного кратчайшего расстояния r_1 между ближайшими атомами и к уменьшению значения I_1^{\max}/I_2^{\max} , в то время как ввод компонентов УНТ в эпоксидангидридную смолу приводит к увеличению r_1 и, соответственно, увеличению значения I_1^{\max}/I_2^{\max} . Это свидетельствует о разных механизмах структурно-фазовых изменений, происходящих при взаимодействии компонентов КК и УНТ с матрицей.

Термические напряжения, накапливаемые при изготовлении ПКМ, могут привести к формированию структурной неоднородности в материале или неоднородной («рыхлой») упаковки полимера. Кроме того, они вносят неоднозначность в определение температуры стеклования T_g . Для их релаксации требуется нагреть образец выше температуры стеклования ($T_g + 40^\circ\text{C}$) [31].

Поэтому для оценки термических напряжений и полноты отверждения эпоксидной матрицы был проведен повторный нагрев образцов.

В табл. 1, 2 приведены значения характеристических температур образцов исходного полимерного связующего и с наполнителями после первичного и повторного нагрева.

Таблица 1

Результаты испытания образцов эпоксидного связующего

Наименование показателя	Маркировка образцов				
	ЭДИ 0	ЭДИ КК 0,75	ЭДИ КК 3	ЭДИ УНТ 0,5	ЭДИ УНТ 1
Экстраполированное значение начала перехода на кривой модуля упругости T_{onset} , (°C)	116	114	109	120	122
Точка перегиба T_g , (°C)	121	121	118	135	130
Экстраполированное окончание перехода на кривой модуля упругости, (°C)	126	130	126	140	139
Пик на кривой тангенса T_{tg} , (°C)	130	131	128	137	137
Пик на кривой модуля потерь T_{loss} , (°C)	128	126	121	133	134

Таблица 2

Результаты испытания образцов эпоксидного связующего после повторного нагрева

Наименование показателя	Маркировка образцов				
	ЭДИ 0	ЭДИ КК 0,75	ЭДИ КК 3	ЭДИ УНТ 0,5	ЭДИ УНТ 1
Экстраполированное значение начала перехода на кривой модуля упругости T_{onset} , (°C)	113	111	109	122	123
Точка перегиба T_g , (°C)	118	119	116	129	132
Экстраполированное окончание перехода на кривой модуля упругости, (°C)	124	128	126	138	139
Пик на кривой тангенса T_{tg} , (°C)	132	131	128	139	138
Пик на кривой модуля потерь T_{loss} , (°C)	129	128	124	136	134

Исследования после повторного нагрева показывают снижение T_{ct} и модуля упругости, свидетельствуя, что образцы материалов были доотвержденными. Тем самым за действительную величину T_{ct} принимается точка перегиба T_g на кривой модуля упругости после первичного нагрева.

Термическая обработка материала выше верхней границы области расстеклования приводит к частичной деструкции сетчатой структуры полимера, которая сопровождается снижением температуры стеклования от 2 до 6°С и модуля упругости (перегиб на кривой модуля упругости).

Можно сделать вывод, что увеличение концентрации УНТ в эпоксидной матрице приводит к увеличению температуры стеклования, в то время как введение карбида кремния дает обратный эффект.

Для обобщения результатов вязкоупругих свойств отвержденных связующих были построены сравнительные зависимости модуля упругости, модуля потерь, тангенса угла механических потерь от температуры.

Присутствие в эпоксидном связующем наполнителей приводит к увеличению максимума тангенса угла механических потерь. Зависимости, представленные на рис. 9, демонстрируют расширение пика $\tan \delta$ на половине высоты, свидетельствующее о появлении в системе новых структурных релаксаторов, что приводит к расширению спектра времен релаксации и, соответственно, увеличивает время релаксации и уровень остаточных термических напряжений в процессе отверждения и охлаждения. На основании этого можно предположить, что рассмотренные наполненные системы могут обладать большей демпфирующей способностью по сравнению с исходной, т.е. в данных структурах возникают «очаги трения».

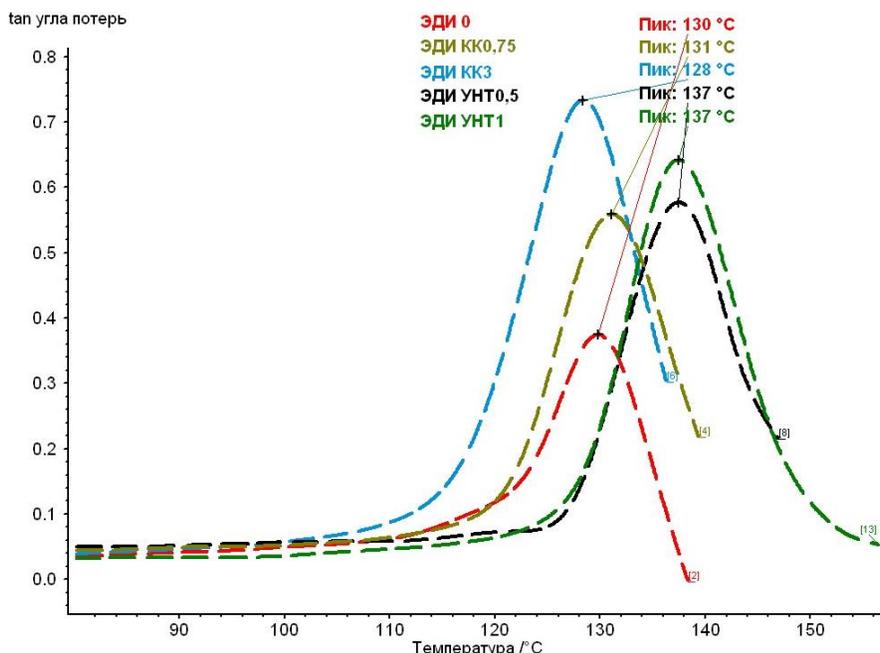


Рис. 9. Зависимости тангенса угла механических потерь образцов ЭДИ от температуры

Чем больше очагов трения содержится в данной структуре, тем выше ее сопротивление нагрузкам.

Анализ результатов модуля упругости показывает (рис. 10), что введение в эпоксидное связующее КК в количестве 0,75 мас. % приводит к увеличению динамического модуля упругости, характеризующего жесткость отвержденного связующего, на 20,8% от исходного, а введение УНТ количестве 1,00 мас. % приводит к обратному эффекту – снижению на 19,6%.

Важно отметить существенный момент, связанный с интервалом температурной области главного релаксационного перехода. В присутствии наполнителя КК интервал температур (начало–конец) изменяется на 5–7°C, что свидетельствует о изменении термо- и упругостойкости исходного связующего. Однако при связующем КК 0,75 начало перехода в эластич-

ное состояние и углы наклона кривых почти совпадают с исходным связующим.

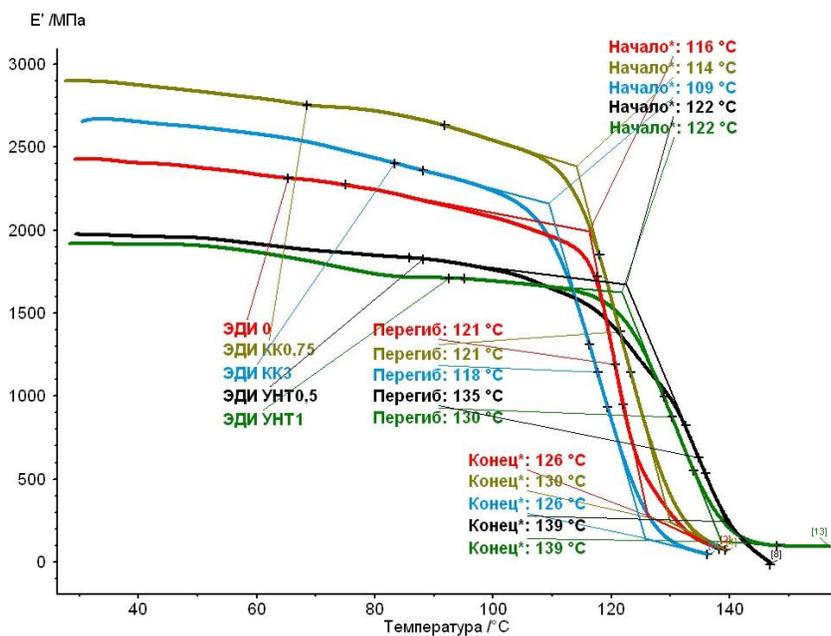


Рис. 10. Зависимости динамического модуля упругости, образцов ЭДИ от температуры

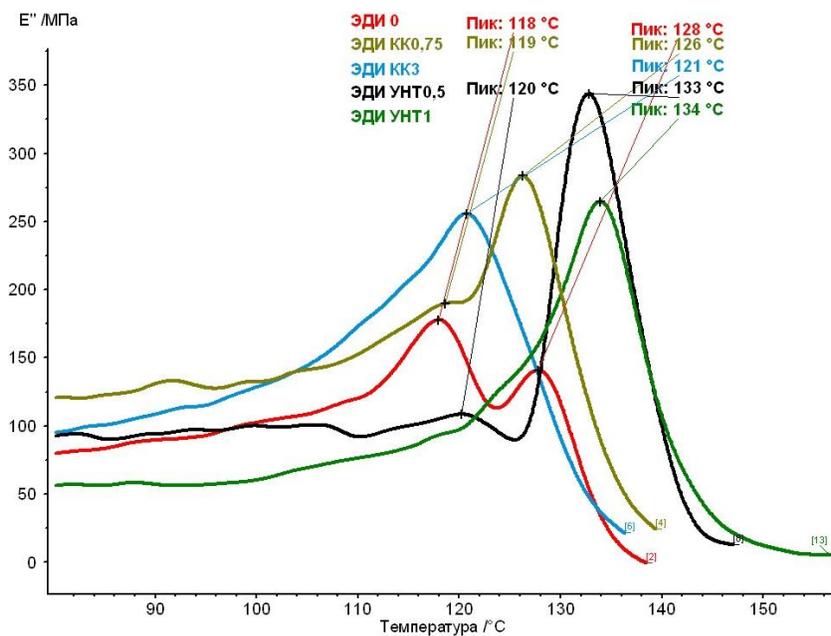


Рис. 11. Зависимости модуля потерь образцов ЭДИ от температуры

Таким образом, стабильность вязкоупругих свойств сохраняется для обеих систем в интервале температур 40–115°C. Для связующего с УНТ скорость изменения динамического модуля упругости и угол наклона почти идентичны, что отчетливо видно из температурных зависимостей модуля упругости.

Проявление различной интенсивности и мультиплетности пиков модуля потерь в интервале температур от 110 до 140°C обусловлено появлением в системе разнотипных степеней неоднородности структуры (рис. 11).

В табл. 3 представлены результаты сводного анализа данных.

Таблица 3

Результаты ДМА эпоксиангидридного связующего

Состав	$E'_{нач}$, МПа	$T_{ст}$, °С	$\max \operatorname{tg} \delta$	Интервал стеклования, С° (α -перехода)
ЭДИ	2400	130	0,38	112–140
ЭДИ + КК (0,75)	2900	131	0,57	114–140
ЭДИ + КК (3)	2650	128	0,74	106–136
ЭДИ + УНТ (0,5)	2000	137	0,58	124–148
ЭДИ + УНТ (1)	1930	137	0,66	120–154

Полученные результаты показывают, что при оптимальной степени наполнения КК 0,75 мас. % наблюдаются положительное изменение модуля упругости и идентичность температуры стеклования, однако с ростом массового содержания КК отмечено понижение температуры стеклования на 3°C. При использовании наполнителя УНТ, наоборот, наблюдается повышение на 13–14°C по сравнению с температурой стеклования на основе исходного связующего, что может быть связано с образованием молекулярной и структурной неоднородности.

Заключение

Установлено, что добавление наполнителей в эпоксиангидридную смолу приводит к таким структурным изменениям, которые проявляются в виде следующих корреляционных соотношений между структурными параметрами, определенными из анализа дифрактограммы вязкоупругих свойств исследуемых материалов.

В исследуемых материалах установлена линейная зависимость между отношениями координационных чисел на первой и второй сферах z_1/z_2 и вероятными кратчайшими расстояниями r_1 между ближайшими атомами: с ростом r_1 прямо пропорционально увеличиваются значения z_1/z_2 . Добавление в эпоксиангидридную смолу компонентов КК приводит к уменьшению вероятного кратчайшего расстояния r_1 между ближайшими атомами и, соответственно, уменьшению значения z_1/z_2 . Наполнение эпоксиангидридной смолы компонентом УНТ приводит к увеличению вероятного кратчайшего расстояния r_1 между ближайшими атомами и, соответственно, увеличению значения z_1/z_2 .

Установлена корреляция между размерами кластеров R (или радиусами областей упорядочения) и значениями вероятного кратчайшего расстояния r_1 между ближайшими атомами для исследуемых материалов. Показано, что добавление в матрицу наполнителя КК приводит к уменьшению радиуса области упорядочения R и уменьшению наиболее вероятных кратчайших расстояний r_1 между ближайшими атомами. Совершенно противоположное влияние оказывает добавление в состав эпоксиангидридной смолы УНТ: происходит рост размеров кластеров R и увеличение значения вероятных кратчайших расстояний r_1 между ближайшими атомами.

Установлено, что добавление разных по своей природе наполнителей в эпоксиангидридную смолу проявляется в разных функциональных зависимостях между параметрами, характеризующих первый диффузный пик на дифрактограммах. Введение в эпоксиангидридную смолу компонента КК приводит к уширению первого пика $B_{1/2}$ и уменьшению максимальной интенсивности этого пика I_1^{\max} . Наоборот, ввод в эпоксиангидридную смолу компонента УНТ приводит к уменьшению полуширины первого пика $B_{1/2}$ и уменьшению максимальной интенсивности этого пика I_1^{\max} .

Выявлена линейная зависимость в исследуемых материалах между отношением максимальной интенсивности пика первого порядка к интенсивности пика второго порядка I_1^{\max}/I_2^{\max} от значений вероятного кратчайшего расстояния r_1 между ближайшими атомами: с ростом r_1 линейно уменьшаются значения I_1^{\max}/I_2^{\max} . Добавление в эпоксиангидридную смолу компонентов КК приводит к уменьшению вероятного кратчайшего расстояния r_1 между ближайшими атомами и уменьшению значения I_1^{\max}/I_2^{\max} , в то время как ввод компонентов УНТ в эпоксиангидридную смолу приводит к увеличению r_1 и, соответственно, увеличению значения I_1^{\max}/I_2^{\max} .

Полученные данные ДМА коррелируют со структурными изменениями, связанными с добавлением в эпоксиангидридную смолу наполнителей. Установлено смещение температуры стеклования, при этом анализ динамического модуля упругости показывает, что введение наполнителя КК приводит к увеличению модуля на 20,8% (при 0,75 %) и 10,4% (при 3%). Увеличение модуля при введении КК можно обосновать как формированием дополнительных узлов шивки, так и формированием физической сетки (кластера частиц) и взаимодействием между частицами. При этом область стеклования (главного релаксационного перехода) лежит в интервале исходного ЭДИ.

Обработка результатов рентгеноструктурного анализа методом ФРП расширяет информацию о структурно-фазовых изменениях, происходящих при взаимодействии эпоксиангидридного связующего с добавками. Полученные результаты свидетельствуют о разных механизмах структурно-фазовых изменений, происходящих при взаимодействии КК и УНТ с матрицей.

Список источников

1. Нильсен Л.Н. Механические свойства полимеров и полимерных композиций : пер. с англ. М. : Химия, 1978. 312 с.
2. Буров А.Е. Модели разрушения волокнистых композиционных материалов // Вестник СибГАУ. 2008. № 3. С. 133–138.

3. Колесников В.И., Бардушкин В.В., Сычев А.П., Яковлев В.Б. Стохастическая модель разрушения волокнистых композитов // Вестник Южного научного центра РАН. 2006. Т. 2, № 3. С. 3–7.
4. Дерусова Д.А., Чулков А.О. Неразрушающий контроль ударных повреждений в углерод-углеродном композите методом ультразвуковой термографии // МНИЖ. 2014. № 1-1. С. 45–48.
5. Васильева А.А., Кычкин А.А., Лебедев М.П. Повышение прочностных характеристик однонаправленных базальтопластиков модификацией эпоксиангидридного связующего // Сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 2016. С. 370–372.
6. Новиков В.У. Влияние наполнителя на структуру полимерной матрицы // Пластические массы. 2004. № 8. С. 12–24.
7. Беева Д.А., Микитаев А.К., Барокова Е.Б., Беев А.А., Борисов В.А., Якокутова А.А. Полимерный композит на основе полиэтилентетрафталата // Фундаментальные исследования. 2013. № 10-13. С. 2878–2881.
8. Новиковский Е.А., Ананьева Е.С. Фрактальные оценки механизма усиления эпоксидно-анового связующего углеродными наночастицами // XV Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Современная техника и технологии». Томск, 2009. С. 121–124.
9. Kychkin A.A., Kychkin A.K., Lebedev M.P., Tatarintseva O.S., Zimin D.E. Properties of basalt composites based on epoxy anhydride binder modified by silicate nanoparticles // Russian Engineering Research. 2020. № 5 (40). P. 378–383.
10. Куров Е.И., Муравин Б.Г., Мовшович А.В. Исследование развития разрушения методами механо- и акустической эмиссии // Механика композитных материалов. 1984. № 5. С. 918–923.
11. Сухарева Л.А., Мейтин Ю.В., Киселев И.Р. и др. Технология, физико-технические свойства и применение стекловолокнистых материалов и стеклопластиков. М. : ВНИИСПВ, 1976. 342 с.
12. Калинин В.А., Макаров М.С. Намотанные стеклопластики. М. : Химия, 1986. 272 с.
13. Альперин В.И. Конструкционные стеклопластики. М. : Химия, 1979. 358 с.
14. Асланова М.С., Мясников А.А. Высокотемпературоустойчивые неорганические и их свойства // Стекло и керамика. 1960. № 9 С. 21–27.
15. Новицкий А.Г., Ефремов М.В., Федотов Г.Б. Исследование и совершенствование процессов получения непрерывного базальтового волокна // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья : сб. докл. V Всерос. науч.-практ. конф. М. : Химмаш, 2005. С. 12–21.
16. Земцов А.Н., Граменицкий Е.Н., Батанова А.М. Базальтовые волокна в промышленности и природе // Современная экспериментальная минералогия : тез. докл. науч.-практ. конф. Черногловка, 2001. С. 75–78.
17. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М. : ГИТЛ, 1952. 588 с.
18. Saba N. et al. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites // Constr. Build. Mater. 2016. Vol. 106. P. 149–159.
19. Старцев О.В., Перепечко И.И. Зависимость динамического модуля сдвига и скорости звука композитов от степени наполнения // Механика композитных материалов. 1979. № 1. С. 165–167.
20. Rieger G. The glass transition temperature T_g of polymers – comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum) // Polym. Test. 2001. Vol. 20. P. 199–204.
21. Lei M.L., Chen I., Xiong X.M. A new inverted torsion pendulum-based mechanical spectrometer to study soft matter // Arch. Metall. Mater. 2016. Vol. 61, № 1. P. 13–16.

22. Yu H., Adams R.D., da Silva L.F.M. Development of a torsion pendulum and its application to measuring the dynamic modulus of adhesives from pre-gelation to the cured state // *Meas. Sci. Technol.* 2015. Vol. 26, № 5. P. 1–9.
23. Dessi C. et al. Analysis of dynamic mechanical response in torsion // *J. Rheol.* 2016. Vol. 60 (2). P. 275–287. doi: 10.1122/1.4941603
24. ГОСТ Р 56753–2015. Пластмассы определение механических свойств при динамическом нагружении. Часть 11. Температура стеклования. М. : Стандартиформ, 2016. 10 с.
25. Татарина Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М. : Наука, 1983. 151 с.
26. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М. : Наука, 1980. 188 с.
27. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М. : АН СССР, 1963. 372 с.
28. Еланский Г.Н. Строение и свойства металлических расплавов. М. : Metallurgia, 1991. 160 с.
29. Носкова Н.И., Вильданова Н.Ф., Глазер А.А. Влияние деформации и отжига на структуру аморфного сплава Fe₈₁Si₇B₁₂ // *Физика некристаллических твердых тел.* Ижевск, 1990. С. 17–25.
30. Акатенов Р.В., Алексакин В.Н., Аношкин И.В. и др. Влияние малых количеств функционализированных нанотрубок на физико-механические свойства и структуру эпоксидных композиций // *Деформация и разрушение материалов.* 2011 № 11. С. 35–39.
31. Оспенникова О.Г., Мараховский П.С., Воробьев Н.Н., Николаев Е.В., Гуляев А.И., Платонов А.А. Исследование влияния направления армирования на идентификацию релаксационных переходов влагонасыщенного углепластика марки ВКУ-25 // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2021. Т. 87 (9). С. 38–43. doi: 10.26896/1028-6861-2021-87-9-38-43

References

1. Nielsen, J.N. *Mechanical properties of polymers and polymer compositions [Text]: translated from English* / L.N. Nielsen // М.: Chemistry. 1978. p. 312
2. Burov, A.E. Models of destruction of fibrous composite materials [Text] / A.E. Burov // *Bulletin of SibGAU.* 2008. No. 3. pp.133–138.
3. Kolesnikov, V.I. Stochastic model of destruction of fibrous composites [Text] / V.I. Kolesnikov, V.V. Bardushkin, A.P. Sychev, V.B. Yakovlev // *Bulletin of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences.* 2006. Vol. 2. No. 3. pp.3-7.
4. Derusova, D. A. Non-destructive testing of shock damage in a carbon-carbon composite by ultrasonic thermography [Text] / D.A. Derusova, A.O. Chulkov // *MNIZH.* 2014. No. 1-1. pp.45-48.
5. Vasilyeva, A.A. Increasing the strength characteristics of unidirectional basalt plastics by modification of an epoxyanhydride binder [Text] / A.A. Vasilyeva, A.A. Kychkin, M.P. Lebedev. // *Collection of abstracts of the satellite conference of the XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry.* Moscow. 2016. pp. 370-372.
6. Novikov, V.U. The effect of filler on the structure of the polymer matrix. [Text] / V.U. Novikov // *Plastic masses.* 2004. No. 8. pp. 12-24.
7. Beeva, D.A. Polymer composite based on polyethylene terephthalate [Text] / D.A. Beeva, A.K. Mikitaev, E.B. Barokova, A. A. Beev, V.A. Borisov, A.A. Yakokutova // *Fundamental research.* 2013. No. 10-13. pp. 2878-2881.
8. Novikovskiy, E. A. Fractal estimates of the mechanism of strengthening an epoxidian binder with carbon nanoparticles [Text] / E.A. Novikovskiy, E.S. Ananyeva // *XV scientific and practical International Conference of young Scientists "Modern engineering and technologies".* Tomsk. 2009. pp.121–124.

9. Kychkin, A.A. Properties of basalt composites based on epoxy anhydride binder modified by silicate nanoparticles / A.A. Kychkin, A.K. Kychkin, M.P. Lebedev, O.S. Tatarintseva, D.E. Zimin // *Russian Engineering Research*. 2020. № 5 (40). P. 378–383.
10. Kurov, E.I. Investigation of the development of destruction by methods of mechanical and acoustic emission [Text] / E.I. Kurov, B.G. Muravin, A.V. Movshovich // *Mechanics of composite materials*. 1984. No. 5. pp. 918-923.
11. Sukhareva, L.A. *Technology, physico-technical properties and application of fiberglass materials and fiberglass* [Text]: monograph / L.A. Sukhareva, Yu.V. Meitin, I.R. Kiselyov [et al.]. // M.: VNIISPV, 1976. p. 342
12. Kalinchev, V.A., *Wound fiberglass* [Text] / V.A. Kalinchev, Makarov M.S. // M.: Chemistry. 1986. p. 272
13. Alperin, V.I. *Structural fiberglass* [Text]: monograph / V.I. Alperin. // M.: Chemistry. 1979. p. 358
14. Aslanova, M.S. Highly temperature-resistant inorganic and their properties [Text] / M.S. Aslanova, A.A. Myasnikov // *Glass and ceramics*. 1960. No. 9. pp. 21-27.
15. Novitsky, A.G. Research and improvement of processes for obtaining continuous basalt fiber [Text] / A.G. Novitsky, M.V. Efremov, G.B. Fedotov // *Collection of dokl. In the V All-Russian scientific and practical conference "Technique and technology of production of thermal insulation materials from mineral raw materials"*. M.: TSEI Himmash. 2005. pp.12-21.
16. Zemtsov, A.N. Basalt fibers in industry and nature [Text] / A.N. Zemtsov, E.N. Gramenitsky, A.M. Batanova // *Tez. dokl. Scientific and practical conference "Modern experimental mineralogy"*. Chernogolovka. 2001. pp. 75-78.
17. Kitaygorodsky A.I. *X-ray diffraction analysis of fine crystalline and amorphous bodies*. M.: HITL. 1952. 588 p
18. Saba N. et al. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites // *Constr. Build. Mater*. 2016. Vol. 106. p. 149-159.
19. Startsev O.V., Perepechko I.I. Dependence of the dynamic shear modulus and sound velocity of composites on the degree of filling // *Mechanics of composite materials*. 1979. No. 1. pp. 165-167.
20. Rieger G. The glass transition temperature T_g of polymers — comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum) // *Polym. Test*. 2001. Vol. 20. p. 199-204.
21. Lei M.L., Chen I., Xiong X.M. A new inverted torsion pendulum-based mechanical spectrometer to study soft matter // *Arch. Metall. Mater*. 2016. Vol. 61, No 1. p. 13-16.
22. Yu H., Adams R.D., da Silva L.F.M. Development of a torsion pendulum and its application to measuring the dynamic modulus of adhesives from pre-gelation to the cured state // *Meas. Sci. Technol*. 2015. Vol. 26, No 5. p. 1-9.
23. Dessi C. et al. Analysis of dynamic mechanical response in torsion // *J. Rheol.* (N. Y. N. Y)
24. GOST R 56753-2015. *Plastics determination of mechanical properties under dynamic loading. Part II. Glass transition temperature*. M.: Standartinform, 2016. p. 10
25. Tatarinova L.I. *The structure of solid amorphous and liquid substances*. Moscow: Nauka. 1983. p. 151
26. Vatolin N.A., Pastukhov E.A. *Diffraction studies of the structure of high-temperature melts*. M.: Nauka. 1980. p. 188
27. Weinstein B.K. *X-ray diffraction on chain molecules*. Moscow: USSR Academy of Sciences. 1963. p. 372
28. Elansky G.N. *Structure and properties of metal melts*. M.: Metallurgy. 1991. p. 160
29. Noskova N.I., Vildanova N.N., Glazer A.A. *The influence of demography and annealing on the structure of the amorphous Fe₈₁Si₇B₁₂ alloy. Physics of non-crystalline solids*. Izhevsk. 1990. pp. 17-25.

30. Akatenov, R.V. The influence of small amounts of functionalized nanotubes on the physico-mechanical properties and structure of epoxy compositions [Text] / R.V. Akatenov, V.N. Aleksashin, I.V. Anoshkin et al. // *Deformation and destruction of materials*. 2011 No. 11. pp. 35-39.
31. Ospennikova O.G., Marakhovsky P.S., Vorobyov N.N., Nikolaev E.V., Gulyaev A.I., Platonov A.A. Investigation of the influence of the reinforcement direction on the identification of relaxation transitions of moisture-saturated carbon fiber of the VKU-25 brand. Factory laboratory. *Diagnostics of materials*. 2021;87(9):38-43. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-9-38-43>

Сведения об авторах:

Кычкин Айсен Анатольевич – научный сотрудник Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения РАН (Якутск, Россия). E-mail: icen.kychkin@mail.ru

Кычкин Анатолий Константинович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения РАН (Якутск, Россия). E-mail: kychkinplasma@mail.ru

Лебедев Михаил Петрович – член-корреспондент РАН, доктор технических наук, главный научный сотрудник Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения РАН (Якутск, Россия). E-mail: m.p.lebedev@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Kychkin Aisen A. – Researcher of the V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Yakutsk, Russia). E-mail: icen.kychkin@mail.ru

Anatoliy K. Kychkin – Ph.D. Tech, Leading Researcher of the V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Yakutsk, Russia). E-mail: kychkinplasma@mail.ru

Mikhail P. Lebedev – Corresponding Member RAS, Doctor of Technology, chief researcher of the V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Yakutsk, Russia). E-mail: m.p.lebedev@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 04.09.2023; принята к публикации 15.12.2023
The article was submitted 04.09.2023; accepted for publication 15.12.2023*

Научная статья
УДК 672.716
doi: 10.17223/24135542/32/12

Повышение прочности медицинской стали при обработке лазером

**Альберт Габдулбарович Саттаров¹, Али Едрес Абдулвахаб Салех²,
Александр Владимирович Сочнев³**

*1, 2, 3 Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

¹ albert5519@mail.ru

² edres2015ali@gmail.com

³ sochnev.aleksandr@inbox.ru

Аннотация. На сегодняшний день лазерная обработка поверхности сталей признана эффективным методом улучшения ее свойств, делая ее более прочной и твердой. Прочность является важным свойством поверхности медицинских инструментов и зависит от таких факторов, как поверхностное упрочнение, состояние поверхности и микроструктура.

Лазерная термическая обработка поверхности является эффективным способом повышения прочности поверхности сталей и находит широкое применение в промышленности, включая производство медицинского инструментария. Такой способ лазерной техники позволяет сосредоточить большое количество энергии на малой площади, что приводит к более высокой тепловой нагрузке по сравнению с традиционными методами нагрева.

В данном исследовании использовался лазер LQ-529a для обработки поверхности легированной стали с целью изучения влияния облучения на микроструктуру, поверхностное упрочнение и прочность. Результаты исследований показали, что лазерная обработка при выбранных режимах приводит к повышению прочности, что является важным для обеспечения высокого качества медицинского инструментария.

Ключевые слова: лазер, сталь, медицинский инструмент, твердость, лазерная обработка, лазерное упрочнение

Для цитирования: Саттаров А.Г., Салех А.Е.А., Сочнев А.В. Повышение прочности медицинской стали при обработке лазером // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 164–171. doi: 10.17223/24135542/32/12

Original article

doi: 10.17223/24135542/32/12

Increasing the strength of medical steel when processed by laser

**Albert G. Sattarov¹, Ali Edres Abdulwahab Saleh²,
Alexander V. Sochnev³**

^{1, 2, 3} *Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

¹ *albert5519@mail.ru*

² *edres2015ali@gmail.com*

³ *sochnev.aleksandr@inbox.ru*

Abstract. To Today, laser surface treatment of steels is recognized as an effective method for increasing their strength. Which improves the surface properties of steels, making them more durable.

Laser thermal surface treatment is an effective way to achieve these properties and is widely used in industry, including the production of medical instruments. The use of laser technology allows large amounts of energy to be concentrated into a small area, resulting in a higher thermal load compared to traditional heating methods.

Strength is an important property of the surface of medical instruments, and depends on factors such as surface hardening, surface condition and microstructure.

In this study, the LQ-529a laser was used to treat the surface of alloy steel to study the effect of irradiation on microstructure, surface hardening and strength. Research results have shown that laser treatment under selected modes leads to increased strength, which is important for the provision of medical instruments.

Keywords: laser, steel, medical instrument, hardness, laser processing, laser hardening

For citation: Sattarov, A.G., Saleh, A.E.A., Sochnev, A.V. Increasing the strength of medical steel when processed by laser. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 32, 164–171. doi: 10.17223/24135542/32/12

Введение

Несмотря на то, что лазерные технологии существуют уже длительное время, их применение в обработке металлов и производственных процессах началось только в 1970-х гг. В настоящее время лазерное упрочнение поверхности признано таким же эффективным, как и другие традиционные методы упрочнения. Одним из дополнительных преимуществ лазера является возможность укрепления ограниченной области сложного технического компонента, что позволяет сократить затраты и компенсировать значительные начальные вложения в лазерное оборудование по сравнению с требованиями традиционных методов [1].

Для достижения желаемых свойств, соответствующих определенным применениям, производится обработка поверхности стали. Один из относи-

тельно новых методов, применяемых в этой области, – лазерное упрочнение поверхности. В данном методе лазерный луч направляется на поверхность стали, что приводит к локальному нагреву, а затем обрабатываемый участок остывает самостоятельно. Такая технология обладает дополнительными преимуществами в упрочнении металлов, которые используются в ограниченных областях [2]. Применение лазеров для обработки металлических поверхностей имеет ряд особенностей [3]:

1. Это экономически выгоднее, чем использование объемного легирования или упрочняющей термообработки.

2. Этот метод позволяет провести обработку поверхности быстро и с минимальными изменениями общей формы.

3. Можно точно управлять передачей определенного количества энергии на поверхность, контролируя и размеры обработки, и время, в течение которого она проводится.

4. Имеется возможность выполнения задачи упрочнения в труднодоступных местах.

Лазерная закалка поверхности стали происходит путем нагрева поверхности до аустенитной области с достаточным содержанием углерода, а затем осуществляется закалка, чтобы аустенит превратился в мартенсит. В этом процессе материал также служит для отвода тепла. Множество исследователей изучали упрочнение, вызванное непрерывным сканированием лазерных лучей или их импульсов. Результирующая микроструктура зависит от свойств лазерного луча и конечного состава стали. После обработки лазером углеродистой стали поверхность характеризуется дендритной структурой, мартенситом, перлитом, ферритом и остаточным аустенитом в зоне термического воздействия [4].

Оптимальная лазерная обработка поверхности приводит к заметному увеличению микротвердости. Если микроструктура неоднородна и образуется твердое соединение в результате лазерного остекления, то ожидается изменчивость микротвердости поверхности. Как предполагалось, реакция стали на лазерное упрочнение усиливается с увеличением содержания углерода [5].

Лазер LQ-529a (неодим-иттрий-алюминиевый гранат) использовался для упрочнения поверхности низколегированной стали, что привело к повышению микротвердости и положительным микроструктурным изменениям. Применение такой обработки для инструментальной стали вызывает изменения в химическом составе и видимые модификации поверхности [6].

В процессе превращения аустенита в мартенсит происходит объемный сдвиг, который создает остаточные напряжения, включая благоприятные сжимающие напряжения благодаря лазерным импульсам, преобразующим поверхность. Однако, когда эти импульсы перекрываются, микроструктура в зоне перекрытия закаляется, и остаточные напряжения становятся растягивающими. Тем не менее в зоне термического воздействия перекрытие лазерных проходов приводит к более равномерному распределению микротвердости с приемлемой шероховатостью поверхности [7].

Эксперимент

Для достижения оптимальных условий обработки поверхности стали с использованием лазерных импульсов LQ-529a была произведена настройка энергии лазерного луча и расстояния между фокусирующей линзой и обрабатываемыми поверхностями. В итоге были определены оптимальные рабочие условия, которые обеспечивают максимальную однородность и наилучшие значения твердости.

Для обработки поверхности стали использовался лазерный луч с энергией 0,225 Дж, импульс длительностью 10 с, длиной волны 10 нс и диаметром пятна 2 мм. Расстояние между линзой в конечной части лазерной системы и образцом составило 0,15 м.

На рис. 1 показана схема экспериментальной установки, которая работает следующим образом: луч лазера 1 фокусируется линзой 2, в результате чего точка фокуса попадает строго в экспериментальную модель 3 (скальпель).

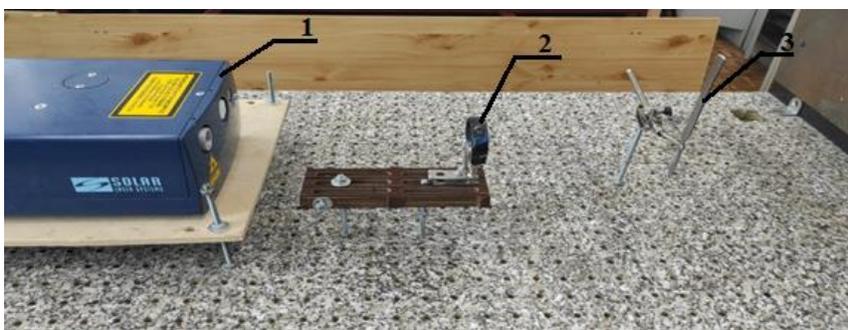


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – лазер LQ-529a, 2 – линза, 3 – экспериментальная модель

В рамках данного исследования использовались образцы медицинского инструмента (скальпель), изготовленные из широко используемой стали 40X13. Режущая часть скальпеля для упрочнения подвергалась воздействию импульсного лазерного излучения. Образцы взвешивались до и после процесса упрочнения. Твердость образцов также измерялась дважды: до и после упрочнения.

Твердость исследуемого объекта измеряется твердомером Hti NT-12089 следующим образом: включается питание прибора и устанавливаются материал, система твердости, направление удара и количество ударов. После установки ударного устройства на образец измерений (скальпель) опорное кольцо необходимо прижать к поверхности испытуемого образца в соответствии с выбранным направлением. Направление удара должно быть перпендикулярно испытуемой поверхности скальпеля. Важно, чтобы испытуемый образец, ударное устройство и оператор были неподвижными. Измерение не должно выполняться единообразно, необходимо произвести несколько

замеров. Когда будет достигнуто установленное количество ударных воздействий, вычисляется среднее значение в единицах измерения (HV).

В таблице представлен химический состав легированной стали, которая обладает микротвердостью 435 HV. В нашем исследовании лазерная обработка применялась к легированной стали, так как она является широко используемым материалом при производстве медицинских инструментов.

Химический состав стали 40X13 [8]

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr
0,36–0,45%	До 0,8 %	До 0,8%	До 0,8%	До 0,025%	0,03%	12–14%

Каждое испытание продолжалось в течение 10 с и проводилось при комнатной температуре и нормальных погодных условиях. Характер и микроструктуру образцов исследовали до и после лазерного упрочнения поверхности с использованием оптического микроскопа.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 показана микроструктура образцов до и после лазерной обработки с использованием импульсов мощностью 0,225 Дж и расстоянием между линзой и образцом 0,15 м. Из рисунка отчетливо видно, что после обработки металл приобрел более твердую структуру, отличающуюся от исходной. Сравнение полученных изображений позволяет наблюдать изменения, произошедшие на поверхности образцов после испытания, и оценить влияние лазерной обработки на состояние поверхности и степень твердости материала. Оптические фотографии получены на металлографическом инвертированном микроскопе НИМ-100.

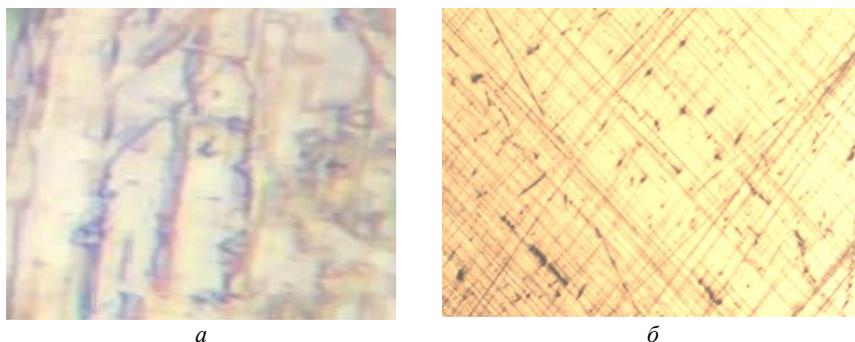


Рис. 2. Микроструктура образцов: *а* – до обработки лазером; *б* – после обработки, увеличение $\times 1\ 000$

На рис. 3 представлена графическая иллюстрация распределения значений микротвердости, полученных в результате лазерной обработки. Изображение демонстрирует, что из-за неравномерного распределения энергии лазерных импульсов значения микротвердости заметно варьируют.

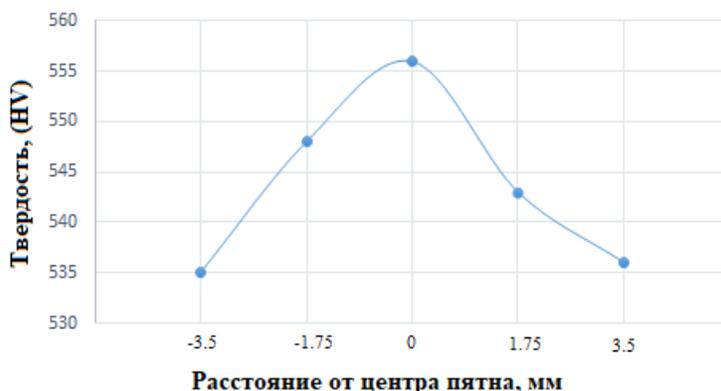


Рис. 3. Распределение значений микротвердости лазерного импульса

Наибольшая твердость (556 HV) достигается в центральной области, что объясняется тепловым распределением пятна, где сфокусирована максимальная энергия лазерного излучения.

После обработки поверхности был сделан поперечный шлиф с травлением, четко демонстрирующий закаленный слой (рис. 4). При расточке или шлифовке закаленной поверхности стали видно, что в верхней части присутствует мартенситная структура, указывающая на процесс закалки.

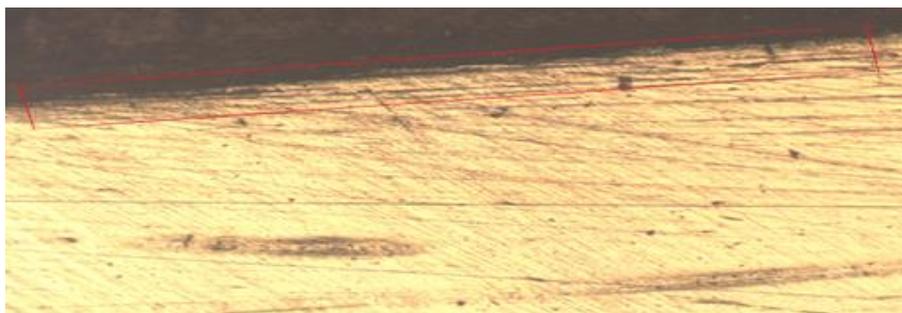


Рис. 4. Поперечный шлиф обработанного образца, увеличение $\times 1\,000$

На рис. 4 присутствует зона с темной полосой, которая хорошо видна в верхней части медицинского инструмента. Эта полоса образуется в результате образования мартенситной структуры в стали в процессе закалки.

Начальная твердость незакаленной поверхности составила 425–435 HV, в то время как твердость поверхности после процесса закалки увеличилась до 556 HV, т.е. примерно на 31%.

Выводы

Лазерная обработка поверхности стали с использованием лазера LQ-529a приводит к увеличению значений микротвердости обработанной поверхности

до 556 Нв. Этот эффект достигается благодаря образованию на поверхности образца твердой мартенситной структуры – игольчатых зерен, представляющих собой перенасыщенный твердый раствор углерода в альфа-железе. В результате прочность материала значительно повышается.

Лазерная поверхностная закалка – управляемый процесс, который можно использовать для деталей любой конфигурации.

Список источников

2. Пустовойт В.Н. От основания и до наших дней (к 60-летию научной школы кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» Донского ГТУ) // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 3 (27). С. 3.
3. Майсурадзе М.В., Рыхиков М.А., Корниенко О.Ю., Степанов С.И. Лазерная термообработка // Индукционная и лазерная термическая обработка стальных изделий : учеб. пособие. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. С. 54–80.
4. Шалупаев С.В., Никитюк Ю.В., Мышковец В.Н., Максименко А.В. Общие сведения о поверхностной лазерной обработке металлов и сплавов // Методы поверхностной лазерной обработки металлов и сплавов : лабораторный практикум. Гомель : Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины, 2011. С. 3–4.
5. Webb C. Handbook of Laser Technology and Applications. Boca Raton : CRC Press, 2020. Vol. 3: Applications. 1167 p.
6. Tong X., Chen F. Microstructures and Mechanical Properties of Crack-free 316L Stainless Steel and Inconel 625 Joint by Using Laser Engineered Net Shaping // Optics & Laser Technology. 2022. Vol. 155. Art. 108357.
7. Kusinski J. Laser Melting of T1- High Speed Tool Steel // Metallurgical Transactions A. 1988. Vol. 19. P. 377–382.
8. Altarazi F. Optimization of Process Parameters for Laser Cutting Process of Stainless Steel 304: A Comparative Analysis and Estimation with Taguchi Method and Response Surface Methodology // Mathematical Problems in Engineering. 2022. Vol. 2022 (9). P. 1–14. doi: 10.1155/2022/6677586
9. ГОСТ 5632–2014. Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие жаростойкие и жаропрочные. Марки. М. : Стандартинформ, 2015. 48 с. URL: https://mkm-metal.ru/upload/iblock/11c/5632_2014.pdf (дата обращения: 29.06.2023).

References

1. Pustovoit V.N. From the foundation to the present day // Monthly scientific, technical and production magazine. *Reinforcing technologies and coatings*. 2007. No. 3 (27). p. 3
2. Maisuradze M. V., Ryzhikov M.A., Kornienko O.Yu., Stepanov S.I. Laser heat treatment // *Induction and laser heat treatment of steel products: textbook* / Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation. Yekaterinburg: Ural University Publishing House, 2022. p. 54-80
3. Shalupaev S.V., Nikityuk Yu.V., Myshkovets V.N., A.V. Maksimenko. General information about surface laser treatment of metals and alloys // *Methods of surface laser treatment of metals and alloys: laboratory workshop*. Gomel: Gomel State University named after F. Skoriny, 2011. p. 3-4
4. Webb C. *Handbook of Laser Technology and Applications*. Volume 3: Applications: CRC Press, 2020.
5. Tong X and Chen F. "Microstructures and Mechanical Properties of Crack-free 316L Stainless Steel and Inconel 625 Joint by Using Laser Engineered Net Shaping," // *Optics & Laser Technology*, vol. 155, pp. 108357, 2022.

6. Kusinski J. "Laser Melting of T1- High Speed Tool Steel," // *Metallurgical Transactions A*, vol. 19, pp. 377-382, 1988.
7. Altarazi F, "Optimization of Process Parameters for Laser Cutting Process of Stainless Steel 304: A Comparative Analysis and Estimation with Taguchi Method and Response Surface Methodology," *Mathematical Problems in Engineering*, vol. 2022, 2022.
8. GOST 5632-2014 *Alloyed stainless steels and alloys are corrosion-resistant, heat-resistant and heat-resistant. Stamps*. Access mode: https://mkm-metal.ru/upload/iblock/11c/5632_2014.pdf (date of application: 06/29/2023).

Сведения об авторах:

Саттаров Альберт Габдулбарович – доктор технических наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет (Казань, Россия). E-mail: albert5519@mail.ru

Салех Али Едрес Абдулвахаб – соискатель, Казанский национальный исследовательский технологический университет (Казань, Россия). E-mail: edres2015ali@gmail.com

Сочнев Александр Владимирович – кандидат технических наук, доцент, Казанский национальный исследовательский технологический университет (Казань, Россия). E-mail: sochnev.aleksandr@inbox.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Sattarov Albert G. – Doctor of Technical, Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: albert5519@mail.ru

Saleh Ali Edres Abdulwahab – Research PHD, Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: edres2015ali@gmail.com

Sochnev Alexander V. – Cand. Sci. (technical), Assoc. Prof., Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: sochnev.aleksandr@inbox.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 03.07.2023; принята к публикации 15.12.2023
The article was submitted 03.07.2023; accepted for publication 15.12.2023*

Научная статья

УДК 622.276.8.057:665.625:621.31.031

doi: 10.17223/24135542/32/13

Повышение энергоэффективности установки подготовки и стабилизации нефти на промысле

**Леонид Михайлович Ульев¹, Максим Тарасович Кузнецов²,
Татьяна Алексеевна Гиль³, Владислав Вадимович Норин⁴,
Наталья Ивановна Каракчиева⁵, Алексей Сергеевич Князев⁶,
Александра Александровна Сaitова⁷,
Евгения Вячеславовна Кувардина⁸**

^{1, 2, 3} Томский политехнический университет, Томск, Россия

^{2, 3, 4, 5, 6} Томский государственный университет, Томск, Россия

^{7, 8} ООО Газпромнефть – Промышленные инновации, Санкт-Петербург, Россия

¹ ulyevlm@tpu.ru

² mtk1@tpu.ru

³ tag7@tpu.ru

⁴ vnorin@ect-center.com

⁵ karakchieva@mail.tsu.ru

⁶ kas854@mail.ru

⁷ Saitova.AAL@gazprom-neft.ru

⁸ Kuvardina.EV@gazprom-neft.ru

Аннотация. Энергоемкость российской экономики в 1,5–2 раза выше, чем аналогичный показатель развитых стран, таких как США, страны Европейского союза и Китай. В первую очередь это связано с низким процентом возврата тепловой энергии в процесс, что приводит к избыточному потреблению топлива и электроэнергии, а следовательно, и к увеличению себестоимости отпускаемой продукции и дополнительным выбросам парниковых газов. Данная проблема является актуальной для нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений Российской Федерации, где зачастую товарный продукт используется в качестве топлива для обеспечения тепловой и электрической энергией как самого месторождения, так и последующей установки подготовки и стабилизации нефти. Однако данная проблема может быть успешно решена с использованием современных инструментов интеграции процессов, таких как пинч-анализ. В данном исследовании была оптимизирована структура теплообменной сети установки подготовки и стабилизации нефти с целью снижения ее энергопотребления и антропогенного воздействия на окружающую среду. Исследуемая установка состоит из отстойника, электродегидратора, колонны стабилизации нефти, а также станции компримирования легких углеводородов. В ходе исследования выявлено, что текущее энергопотребление установки для горячих энергоносителей составляет 387 МВт, а для холодных – 214 МВт. При этом данные значения могут быть снижены на 214 МВт за счет изменения топологии теплообменной сети. Это соответствует снижению потребления топлива на 55% и электроэнергии на 1 067 кВт. Кроме того, такой подход позволяет сократить выбросы CO₂ на 453 тыс. т/год.

Ключевые слова: пинч-анализ, установка подготовки и стабилизации нефти, теплообмен, интеграция процессов, энергоэффективность, декарбонизация

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030), грант № 2.4.6.23 ПП.

Для цитирования: Ульев Л.М., Кузнецов М.Т., Гиль Т.А., Норин В.В., Каракчиева Н.И., Князев А.С., Сaitова А.А., Кувардина Е.В. Повышение энергоэффективности установки подготовки и стабилизации нефти на промысле // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 172–184. doi: 10.17223/24135542/32/13

Original article

doi: 10.17223/24135542/32/13

Energy efficiency increasing of the crude oil treatment plant in the field

**Leonid M. Ulyev¹, Maxim T. Kuznetsov², Tatyana A. Gil³,
Vladislav V. Norin⁴, Natalya I. Karakchieva⁵, Aleksey S. Knyazev⁶,
Alexandra A. Saitova⁷, Evgeniya V. Kuvardina⁸**

^{1, 2, 3} Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

^{2, 3, 4, 5, 6} Tomsk State University, Tomsk, Russia

^{7, 8} LLC Gazpromneft – Industrial innovations, Saint Petersburg, Russia

¹ ulyevlm@tpu.ru

² mtk1@tpu.ru

³ tag7@tpu.ru

⁴ vnorin@ect-center.com

⁵ karakchieva@mail.tsu.ru

⁶ kas854@mail.ru

⁷ Saitova.AAL@gazprom-neft.ru

⁸ Kuvardina.EV@gazprom-neft.ru

Abstract. The Russian economy energy intensity is 1.5 - 2 times more than that of developed countries such as the USA, the countries of the European Union and China. This is primarily due to the low percentage of thermal energy returned to the process. That leads to excessive consumption of fuel and power, and consequently to the products sold cost increasing and additional greenhouse gas emissions. This problem is relevant for oil, gas and gas-condensate fields of the Russian Federation, there are the commercial product is often used as fuel for providing thermal and power energy to both itself and the subsequent processing units. However, this problem can be successfully solved using modern process integration tools, such as pinch analysis. In this study, the structure of the heat exchange network of a crude oil treatment plant was optimised in order to reduce its energy consumption and anthropogenic impact. The current plant consists of a settling vessel, an electric dehydrator, an oil stabilizer column, and a light hydrocarbon compression unit. As a result, the energy consumption of the current plant for hot energy carriers is 387 MW and for cold energy carriers - 214 MW. Changing the heat exchange network topology makes it possible to reduce these energy consumption values by 214 MW. This equates to a fuel consumption reduction by 55% and a power

consumption reduction by 1067 kW. In addition, this approach allows reducing emissions by $453 \cdot 10^3$ tCO₂/year.

Keywords: pinch analysis, a crude oil treatment plant, heat exchanger network, process integration, energy efficiency, decarbonization

Acknowledgments: This work was supported by the Development Program of Tomsk State University (Priority-2030), grant No. 2.4.6.23 PP.

For citation: Ulyev L.M., Kuznetsov M.T., Gil T.A., Norin V.V., Karakchieva N.I., Knyazev A.S., Saitova A.A., Kuvardina E.V. Energy efficiency increasing of the crude oil treatment plant in the field. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 32, 172–184. doi: 10.17223/24135542/32/13

Введение

Одной из важнейших проблем современного общества является нерациональное использование энергетических ресурсов. Постоянный рост употребления ископаемых источников энергии привел к одной из важнейших проблем XXI в. – глобальному потеплению [1]. Несмотря на постоянное увеличение доли возобновляемых источников энергии в энергетическом секторе [2], данная проблема продолжает быть актуальной [3]. Частично это связано с неэффективным использованием энергетических и водных ресурсов в промышленности [4]. Промышленный сектор является одним из основных источников CO₂ в России, это связано с тем, что на него приходится более 30% всего конечного энергопотребления [5]. Кроме того, высокие значения износа основных фондов нефтедобывающей отрасли также приводят к увеличению энергопотребления, а следовательно, к увеличению антропогенного воздействия на окружающую среду. Так, около половины всего печного оборудования имеет КПД около 55% при значении аналогичного показателя на зарубежных заводах 90% [6]. Еще одной причиной высоких значений удельных выбросов CO₂ на российских нефтедобывающих установках / заводах является то, что большая их часть была спроектирована и введена в эксплуатацию более 50 лет назад. Такие объекты работают в неоптимальном режиме, что зачастую связано с низкой мощностью рекуперации теплоты.

Существует несколько способов решения проблемы антропогенного воздействия на окружающую среду. Первый способ заключается в переходе от невозобновляемых источников энергии к возобновляемым [7]. Однако полный переход пока что невозможен в связи с несовершенством технологии, поэтому более 60% электроэнергии в мире производится с использованием невозобновляемых источников энергии [8]. Вторым способом сокращения выбросов в атмосферу является улавливание и переработка CO₂ с получением сырьевых [9] или товарных компонентов [10]. Данные технологии на сегодняшний день являются нерентабельными. Третий способ заключается в повышении энергоэффективности предприятий [11] и / или отдельных

установок [12]. Основным методом снижения удельного энергопотребления на предприятиях, использующих химико-технологические процессы для переработки сырья и производства продукции, является интеграция процессов [13]. Данный способ позволяет в течение нескольких лет существенно уменьшить негативное воздействие на окружающую среду, а также снизить себестоимость производимой продукции. Так, например, реконструкция системы теплообмена позволяет снизить потребление топлива более чем на 50%, а электроэнергии – более чем на 20% [12]. Кроме того, использование инструментов интеграции процессов еще на стадии концептуального проектирования позволяет сократить потребление топлива на 47%, а электроэнергии – на 11% [14]. Таким образом, использование инструментов интеграции процессов может позволить существенно снизить энергопотребление на нефтедобывающих установках. Поэтому целью данной работы является применение современных инструментов интеграции процессов на стадии концептуального проектирования для оценки экономически оптимального потенциала снижения антропогенного воздействия на окружающую среду установки первичной подготовки и стабилизации нефти (УПСН) за счет повышения ее энергоэффективности.

В данной работе проводится концептуальное проектирование теплообменной сети установки УПСН с целью определения экономически обоснованного решения по снижению антропогенного воздействия на окружающую среду. Научный вклад данного исследования заключается в разработке оптимальной технологической схемы установки УПСН для максимизации потенциала рекуперации теплоты с учетом минимизации выбросов CO₂ в атмосферу.

Методы

Метод повышения энергоэффективности, представленный в данной статье, основан на изменении топологии теплообменной сети с использованием правил и инструментов пинч-анализа. Для определения физико-химических свойств технологических потоков и верификации основных соотношений термодинамического равновесия разрабатывается имитационная модель процесса с помощью ПО UniSim Design [15]. Для описания термодинамических свойств потоков используется пакет свойств Peng-Robinson [16].

На основе физико-химических свойств технологических потоков, определенных с использованием разработанной имитационной модели, оценивается экономически обоснованный потенциал энергосбережения. Для этого, используя принципы пинч-анализа, определяется целевое значение энергопотребления, а также оптимальная минимальная разность температур (ΔT_{\min}) с применением отечественного ПО Pinch 2.02 [17]. Определение ΔT_{\min} в используемом ПО основывается на минимизации общегодовых затрат (ТАС) теплообменной сети, что соответствует методологии пинч-анализа [18]. В свою очередь, ТАС является суммой капитальных и операционных затрат и рассчитывается по формуле

$$TAC = CAPEX + OPEX . \quad (1)$$

Приведенные капитальные затраты на теплообменную сеть определяются как

$$CAPEX = \frac{i \cdot (1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \cdot N_{\min} \left(a + b \cdot \left(\frac{A}{N_{\min}} \right)^c \right) . \quad (2)$$

Операционные затраты характеризуются потреблением горячих и холодных утилит и вычисляются следующим образом:

$$OPEX = Q_H \cdot P_H + Q_C \cdot P_C . \quad (3)$$

Выбросы CO₂ определяются на основе количества теплоты и электроэнергии, потребляемых процессом, и зависят от типа топлива:

$$CO_2 = 8,76(Q_H \cdot k_f + Q_C \cdot k_e) , \quad (4)$$

где 8,76 – коэффициент, использующийся для перевода выбросов из кг/ч в т/год.

Далее, используя сеточную диаграмму и правила пинч-анализа, синтезируется теплообменная сеть и проводится ее оптимизация с целью достижения определенных в ПО Pinch 2.02 TAC и выбросов вредных веществ в атмосферу.

Объект исследования

В настоящей статье представлен пинч-анализ УПСН. Данная установка предназначена для предварительного разделения на нефть, попутный нефтяной газ и пластовую воду и последующего доведения нефти до товарного качества. Производительность установки составляет 39 657 тыс. т/год. Технологическая схема исследуемой установки представлена на рис. 1.

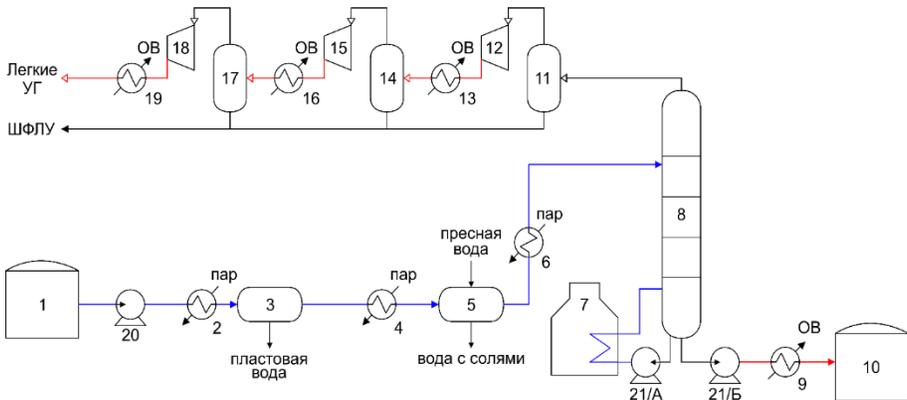


Рис.1. Принципиальная технологическая схема установки подготовки и стабилизации нефти: 1 – резервуар центрального сборного пункта; 2, 4, 6, 9, 13, 16, 19 – теплообменники; 3 – отстойник; 5 – электродегидратор; 7 – печь; 8 – ректификационная колонна; 10 – резервуар подготовленной нефти; 11, 14, 17 – сепараторы; 12, 15, 18 – компрессоры; 20, 21/А, Б – насосы

Поток сырой нефти из резервуаров центрального сборного пункта нефтяного промысла 1 насосом 20 прокачивается через утилитный теплообменник 2, где подогревается паром. Далее подогретая сырая нефть подается в отстойник 3. В отстойнике происходит отделение нефти от воды, которая в последующем отводится для дальнейшей подготовки с целью повторной закачки в нефтеносные пласты. Поток частично обезвоженной воды из отстойника 3, подогреваясь в утилитном теплообменнике 4 паром, далее направляется в электродегидратор 5, где производится окончательное отделение воды от нефти. Поток обезвоженной и обессоленной нефти из электродегидратора 5, нагреваясь в утилитном теплообменнике 6 паром, подается в стабилизационную колонну 8 на 26 тарелку. Температура в кубе колонны 8 поддерживается путем циркуляции нефти насосом 21/А через змеевик печи 7. Поток стабильной нефти с куба колонны прокачивается насосом 21/Б через водяной холодильник 9, где охлаждается оборотной водой и затем направляется в резервуар подготовленной нефти 10. Пары легких углеводородов с верха колонны 8 проходят блок компримирования, состоящий из компрессоров 12, 15, 18, сепараторов 11, 14 и 17 и водяных холодильников 13, 16, 19. На каждой ступени компримирования в сепараторах 11, 14 и 17 из легких углеводородов отделяется широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ). Поток легких углеводородов после блока компримирования разделяется на два потока: первый поток направляется в парк хранения легких углеводородов, второй поток используется в качестве топлива на печи 7. Выделившаяся на блоке компримирования ШФЛУ направляется в парк хранения.

Для оценки потенциала энергосбережения было выделено восемь технологических потоков: четыре холодных и четыре горячих (табл. 1). Тепловые и физические свойства всех технологических потоков были смоделированы в среде UniSim и верифицированы с заводскими данными.

Таблица 1

Потоковая таблица установки подготовки и стабилизации нефти

№	Название потока	Тип	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H,$ кВт	$CP,$ кВт/°C	$\alpha,$ кВт/ ($\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$)
1	Выход из низа стабилизационной колонны	гор	120,7	83,8	156 492	4 236	0,25
2	Поток из сепаратора 1-й ступени	гор	129,6	32,2	30 771	316	0,03
3	Поток из сепаратора 2-й ступени	гор	88,3	32,2	8 880	158	0,02
4	Поток из сепаратора 3-й ступени	гор	99,4	32,2	17 583	262	0,02
5	Питание отстойника	хол	0,0	44,1	130 468	2 958	0,30
6	Питание электродегидратора	хол	43,2	71,1	175 833	6 305	0,25
7	Питание стабилизационной колонны	хол	69,7	79,4	22 683	2 333	0,25
8	Подогрев куба стабилизационной колонны	хол	120,7	123,7	58 142	19 380	0,25

Исходные параметры для пинч-анализа установки подготовки и стабилизации нефти

Параметр	Значение
<i>Технологические параметры</i>	
Температура горячих утилит, °С	200
Начальная и конечная температуры охлаждающей воды, °С	20 и 25
Коэффициент неидеальности противотока	0,95
<i>Экономические параметры</i>	
Стоимость горячих утилит, USD/(кВт·год) [19]	120
Стоимость холодных утилит, USD/(кВт·год)*	12
Закон стоимости кожухотрубного теплообменника [20]	$40\,000 + 1\,000 \cdot A^{0,87}$
Годовая процентная ставка, %	20
Срок кредита, лет	5
<i>Экологические параметры</i>	
Коэффициент выработки CO ₂ при сжигании топлива, кгCO ₂ /кВтч [21]	0,24
Коэффициент выработки CO ₂ от генерации электроэнергии, кгCO ₂ /кВтч [22]	0,50

* стоимость охлаждающей воды равна 10% от стоимости горячих утилит.

Пинч-анализ установки УПСН выполнен с использованием предварительно заданных экономических, технологических и экологических параметров, представленных в табл. 2.

Результаты

На основе потоковой таблицы и с применением отечественного ПО Pinch 2.02 была построена стоимостная кривая, представленная на рисунке 2.

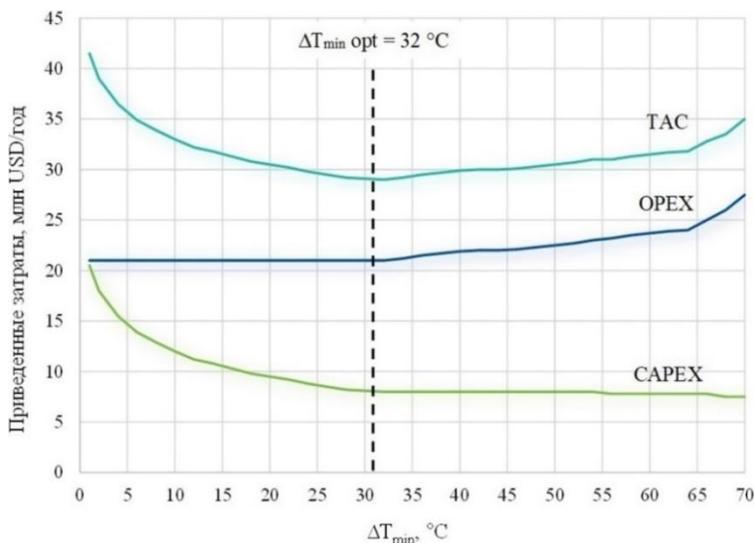


Рис. 2. Стоимостная кривая установки подготовки и стабилизации нефти

Из рис. 2 видно, что минимальное оптимальное значение $\Delta T_{\min} = 32^\circ\text{C}$, при этом ТАС такого проекта составляет 29 млн USD/год. Анализируя составные кривые исходной и интегрированной установки, заметим, что снижение ΔT_{\min} с 130°C до 32°C позволяет повысить потенциал рекуперации теплоты на 214 МВт (рис. 3).

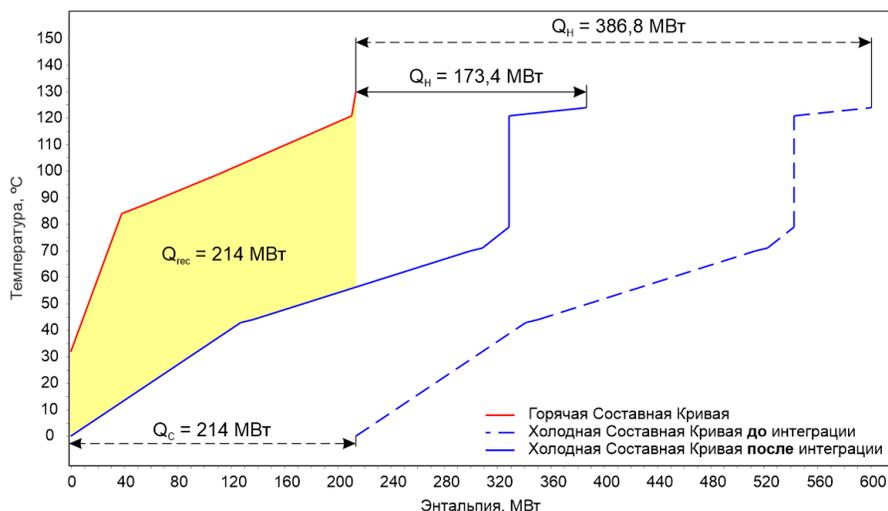


Рис. 3. Составные кривые установки подготовки и стабилизации нефти до и после интеграции

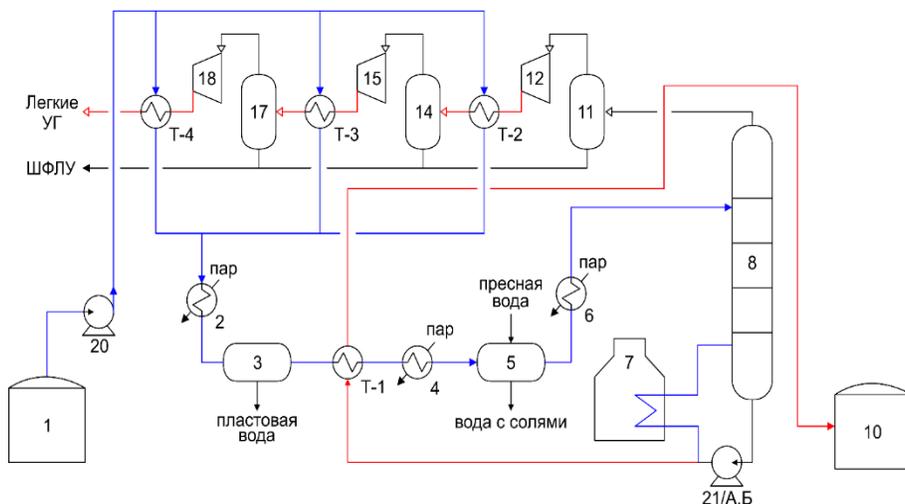


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема модернизированной установки подготовки и стабилизации нефти: 1 – резервуар центрального сборного пункта; 2, 4, 6, T-1-4 – теплообменники; 3 – отстойник; 5 – электродегидратор; 7 – печь; 8 – ректификационная колонна; 10 – резервуар подготовленной нефти; 11, 14, 17 – сепараторы; 12, 15, 18 – компрессоры; 20, 21/А, Б – насосы

Следует также отметить, что увеличение мощности рекуперации установки УПСН приводит к снижению нагрузки на холодные утилиты до 0 МВт. Благодаря этому использование аппаратов воздушного охлаждения или водяных холодильников для охлаждения технологических потоков исследуемой установки не требуется. В свою очередь, это позволяет существенно сократить капитальные затраты при строительстве такой установки. Из рис. 3 также видно, что дальнейшее снижение ΔT_{\min} не приведет к увеличению количества рекуперированной энергии. Таким образом, предлагаемый проект достиг максимально возможной рекуперации теплоты за счет изменения структуры (топологии) теплообменной сети.

На основе проведенного анализа была разработана новая принципиальная технологическая схема установки УПСН с использованием правил пинч-анализа теплообменной сети (рис. 4).

Предлагаемый вариант теплообменной сети позволяет снизить потребление топлива на 55%, электроэнергии – на 1 067 кВт. Такое сокращение потребления энергетических ресурсов позволяет снизить выбросы CO_2 на 453 тыс. т/год. Следует понимать, что предлагаемая теплообменная сеть установки УПСН должна служить техническим заданием для проектирования системы рекуперативного теплообмена или подготовки рабочей документации для проекта реконструкции.

Выводы

В работе выполнена теплоэнергетическая интеграция установки УПСН и разработана ее обновленная принципиальная технологическая схема. Разработанная принципиальная технологическая схема позволяет максимизировать потенциал рекуперации теплоты. Это, в свою очередь, приводит к снижению потребления топлива на 214 МВт, а электроэнергии – на 1 067 кВт. Уменьшение потребления энергетических ресурсов позволяет снизить выбросы CO_2 на 453 тыс. т/год (45%). Результаты данного исследования показывают возможность разработки / модернизации новых / действующих установок УПСН с минимальным углеродным следом и низкой себестоимостью нефти.

Номенклатура

A – общая теплообменная поверхность рекуперативных теплообменных аппаратов, м^2 ;

a – стоимость установки теплообменного аппарата, USD;

b – стоимость 1 м^2 теплообменной поверхности, USD/ м^2 ;

$CAPEX$ – приведенные капитальные затраты, USD/год;

CP – потоковая теплоемкость, кВт/ $^{\circ}\text{C}$;

c – коэффициент нелинейности стоимости теплообменной поверхности;

i – годовая кредитная ставка;

k_e – коэффициент выработки CO_2 от генерации электроэнергии, $\text{кгCO}_2/\text{кВтч}$;

k_f – коэффициент выработки CO_2 при сжигании топлива, $\text{кгCO}_2/\text{кВтч}$;

N_{\min} – минимальное количество рекуперативных теплообменных аппаратов, шт;

n – срок кредитования, год;

$OPEX$ – операционные затраты, USD/год;
 P_C – стоимость холодных утилит, USD/(кВт·год);
 P_H – стоимость горячих утилит, USD/(кВт·год);
 Q_C – мощность холодных утилит, кВт;
 Q_H – мощность горячих утилит, кВт;
 Q_{rec} – мощность рекуперации, кВт;
 T_s – начальная температура потока, °C;
 T_t – конечная температура потока, °C;
 ΔH – изменение энтальпии потока, кВт;
 α – коэффициент теплоотдачи, кВт/(м²·°C).

Список источников

1. Yaashikaa P.R. et al. A review on photochemical, biochemical and electrochemical transformation of CO₂ into value-added products // Journal of CO₂ Utilization. 2019. Vol. 33. P. 131–147.
2. Global Energy Review 2020. URL: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020> (accessed: 20.09.2023).
3. Annual 2020 Global Climate Report // National Centers for Environmental Information. URL: <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/202013> (accessed: 20.09.2023).
4. Bai Yuping, Deng Xiangzheng, Gibson John, Zhao Zhe, Xu He. How does urbanization affect residential CO₂ emissions? An analysis on urban agglomerations of China // Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 209. P. 876–885.
5. Renewables 2022 Global Status Report. URL: https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2022_Full_Report.pdf (accessed: 20.09.2023).
6. ИТС 30–2017. Информационный справочник по наилучшим доступным технологиям. Переработка нефти. М. : Бюро НДТ. 2017. 643 с.
7. Nalley S., LaRose A. Annual energy outlook 2021. Wasington DC : U.S. EIA, 2023. URL: <https://www.eia.gov/outlooks/aeo/> (accessed: 01.09.2023).
8. IEA. Renewable Energy Market Update 2022. URL: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/d6a7300d-7919-4136-b73a-3541c33f8bd7/RenewableEnergyMarketUpdate2022.pdf> (accessed: 18.09.2023).
9. Chen C., Leinweber P., Eckhardt K.-U., Sparks D.L. The composition and stability of clay-associated organic matter along a soil profile // Soil Systems. 2018. Vol. 2 (1). P. 1–16.
10. Guselnikova O., Postnikov P., Kosina J., Kolska Z., Trelin A., Svorcik V., Lyutakov O. A breath of fresh air for atmospheric CO₂ utilisation: a plasmon-assisted preparation of cyclic carbonate at ambient conditions // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry. 2021. Vol. 9 (13). P. 8462–8469.
11. Talaei A., Oni A.O., Ahiduzzaman M., Roychaudhuri P.S., Rutherford J., Kumar A. Assessment of the impacts of process-level energy efficiency improvement on greenhouse gas mitigation potential in the petroleum refining sector // Energy. 2020. Vol. 191. Art. 116243.
12. Boldyryev S., Gil T. Debottlenecking of existing hydrocracking unit by improved heat recovery for energy and carbon dioxide savings // Energy Conversion and Management. 2021. Vol. 238. Art. 114164.
13. Смит Р., Клемеш Й., Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Ульев Л.М. Основы интеграции тепловых процессов. Харьков : ХПИ, 2000. 458 с.
14. Kuznetsov M., Boldyryev S., Kenzhebekov D., Kaldybaeva B. Improving inter-plant integration of syngas production technologies by the recycling of CO₂ and by-product of the Fischer-Tropsch process // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. Vol. 47 (74). P. 31755–31772.
15. UniSim – Software for Process Design and Simulation. URL: <https://www.honeywellprocess.com/en-US/explore/products/advanced-applications/unisim/Pages/default.aspx> (accessed: 15.03.2021).

16. Peng D.-Y., Robinson D.B. A New Two-Constant Equation of State Ind Eng Chem Fundamen // American Chemical Society. 1976. Vol. 15 (1). P. 59–64.
17. Ульев Л.М. Введение в пинч-анализ: учебное пособие для вузов. СПб. : Лань, 2023. 208 с.
18. Hall S.G., Ahmad S., Smith R. Capital cost targets for heat exchanger networks comprising mixed materials of construction, pressure ratings and exchanger types // Computers & Chemical Engineering. 1990. Vol. 14 (3). P. 319–335.
19. Стоимость природного газа // ПАО «Газпром». 2021. URL: <https://www.sargc.ru/stoimost-prirrodnogo-gaza.html> (дата обращения: 02.04.2021).
20. Канищев М.В., Мешалкин В.П., Ульев Л.М. Определение энергоэффективности установки первичной переработки нефти // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2019. № 7, 8. С. 80–92.
21. Quaschnig V. Specific carbon dioxide emissions of various fuels, Volker Quaschnig – Erneuerbare Energien und Klimaschutz. URL: <https://www.volker-quaschnig.de/datserv/CO2-spez/ind> (accessed: 10.09.2023).
22. Carbon footprint of electricity generation, Postnote, 268. URL: <https://www.parliament.uk/globalassets/documents/post> (accessed: 11.05.2021).

References

1. Yaashikaa P.R. et al. A review on photochemical, biochemical and electrochemical transformation of CO₂ into value-added products // *Journal of CO₂ Utilization*. 2019. Vol. 33. P. 131–147.
2. *Global Energy Review 2020*. URL: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020> (accessed: 20.09.2023).
3. *Annual 2020 Global Climate Report* // National Centers for Environmental Information. 2021. URL: <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/202013> (accessed: 20.09.2023).
4. Bai, Yuping; Deng, Xiangzheng; Gibson, John; Zhao, Zhe; Xu, He. How does urbanization affect residential CO₂ emissions? An analysis on urban agglomerations of China // *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol. 209. P. 876–885.
5. *Renewables 2022 Global Status Report*. URL: https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2022_Full_Report.pdf (accessed: 20.09.2023).
6. ITS 30-2017. *Information and technical guide to the best available technologies. Oil refining*. M.: Bureau of BAT. 2017. P. 643.
7. Nalley S., LaRose A. *Annual energy outlook 2021*. Wasington DC: U.S. EIA, 2023. URL: <https://www.eia.gov/outlooks/aeo/> (accessed: 01.09.2023).
8. IEA. *Renewable Energy Market Update 2022*. URL: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/d6a7300d-7919-4136-b73a-3541c33f8bd7/RenewableEneMarketUpdate2022.pdf> (accessed: 18.09.2023).
9. Chen C., Leinweber P., Eckhardt K.U., Sparks D.L. The composition and stability of clay-associated organic matter along a soil profile // *Soil Systems*. 2018. Vol. 2(1). P. 1–16.
10. Guselnikova O., Postnikov P., Kosina J., Kolska Z., Trelin A., Svorcik V., Lyutakov O. A breath of fresh air for atmospheric CO₂ utilisation: a plasmon-assisted preparation of cyclic carbonate at ambient conditions // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*. 2021. Vol. 9(13). P. 8462–8469.
11. Talaei A., Oni A.O., Ahiduzzaman M., Roychaudhuri P.S., Rutherford J., Kumar A. Assessment of the impacts of process-level energy efficiency improvement on greenhouse gas mitigation potential in the petroleum refining sector // *Energy*. 2020. Vol. 191. P. 116243.
12. Boldyryev S., Gil T. Debottlenecking of existing hydrocracking unit by improved heat recovery for energy and carbon dioxide savings // *Energy Conversion and Management*. 2021. Vol. 238, P. 114164.
13. Smith R., Klemes J., Tovazhnyanskyy L.L., Kapustenko P.A., Ulyev L.M. *Foundations of heat processes integration*. Kharkov. NTU “KhPI”. 2000. – 458 p.

14. Kuznetsov M., Boldyryev S., Kenzhebekov D., Kaldybaeva B. Improving inter-plant integration of syngas production technologies by the recycling of CO₂ and by-product of the Fischer-Tropsch process // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47(74). P. 31755-31772.
15. *UniSim – Software for Process Design and Simulation*. URL: <https://www.honeywellprocess.com/en-US/explore/products/advanced-applications/unisim/Pages/default.aspx> (accessed: 15.03.2021).
16. Peng D.-Y., Robinson D.B. A New Two-Constant Equation of State *Ind Eng Chem Fundamen // American Chemical Society*. 1976. Vol. 15(1). P. 59–64.
17. Ulyev L. *Introduction to Pinch Analysis: A Study Guide for universities*. Saint Petersburg: Lan Publishing House, 2023. 208 p.
18. Hall S.G., Ahmad S., Smith R. Capital cost targets for heat exchanger networks comprising mixed materials of construction, pressure ratings and exchanger types // *Computers & Chemical Engineering*. 1990. Vol. 14(3). P. 319–335.
19. *Natural gas cost*. PJSC «Gazprom». 2023. URL: <https://www.sargc.ru/stoimost-prirodnogo-gaza.html> (accessed: 02.04.2021).
20. Kanishev M, Meshalkin V., Ulyev L. Energy efficiency determination for crude oil unit // «*Neftegaz*» Territory. 2019. Vol. 7(8). P. 80–92.
21. Quaschnig V. *Specific carbon dioxide emissions of various fuels, Volker Quaschnig – Erneuerbare Energien und Klimaschutz*. URL: <https://www.volker-quaschnig.de/datserv/CO2-spez/ind> (accessed: 10.09.2023).
22. *Carbon footprint of electricity generation*, Postnote, 268. [Electronic resource]: <https://www.parliament.uk/globalassets/documents/post> [accessed 11 May 2021].

Сведения об авторах:

Ульев Леонид Михайлович – доктор технических наук, профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: ulyevlm@tpu.ru

Кузнецов Максим Тарасович – аспирант Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета (Томск, Россия); заместитель директора научно-образовательного центра «Газпромнефть-ТГУ» Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: mtk1@tpu.ru

Гиль Татьяна Алексеевна – аспирант Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета (Томск, Россия); научный сотрудник научно-образовательного центра «Газпромнефть-ТГУ» Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: tag7@tpu.ru

Норин Владислав Вадимович – директор научно-образовательного центра «Газпромнефть-ТГУ» Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: vnorin@ect-center.com

Каракчиева Наталья Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

Князев Алексей Сергеевич – доктор химических наук, директор ООО «Инжиниринговый химико-технологический центр», и.о. декана химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kas854@mail.ru

Сайтова Александра Александровна – кандидат химических наук, руководитель направления по развитию сотрудничества с ВУЗ, НИИ, РАН ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации» (Санкт-Петербург, Россия). E-mail: Saitova.AAL@gazprom-neft.ru

Кувардина Евгения Вячеславовна – кандидат химических наук, руководитель направления по развитию проектов нефтехимии ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации» (Санкт-Петербург, Россия). E-mail: Kuvardina.EV@gazprom-neft.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Ulyev Leonid M. – PhD, Professor at Research School of Chemistry and Applied Biomedical Sciences at Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: ulyevlm@tpu.ru

Kuznetsov Maxim T. – PhD Student at Research School of Chemistry and Applied Biomedical Sciences at Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia); Deputy Director of Research and Educational Center «Gazprom Neft -TSU» at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: mtk1@tpu.ru

Gil Tatyana A. – PhD Student at Research School of Chemistry and Applied Biomedical Sciences at Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia); Research Fellow of Research and Educational Center «Gazprom Neft -TSU» at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: tag7@tpu.ru

Norin Vladislav V. – Director of Research and Educational Center «Gazprom Neft -TSU» at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: vnorin@ect-center.com

Karakchieva Natalia I. – PhD, Docent of Department of Chemistry at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

Knyazev Aleksey S. – Doctor of Sciences, Director of LLC "Engineering Chemical Technology Center", Acting Dean of Department of Chemistry at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kas854@mail.ru

Saitova Alexandra A. – Dr.Eng., Head of Direction for Collaboration with Universities and Scientific Institutions Development, LLC Gazpromneft – Industrial innovations (Saint Petersburg, Russia). E-mail: Saitova.AAL@gazprom-neft.ru

Kuvarcina Evgeniya V. – PhD, Head of Direction for Oil Chemistry Projects Development, LLC Gazpromneft – Industrial innovations (Saint Petersburg, Russia). E-mail: Kuvarcina.EV@gazprom-neft.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 26.10.2023; принята к публикации 15.12.2023
The article was submitted 26.10.2023; accepted for publication 15.12.2023*

Научная статья

УДК 621.318.2:669.85/.86

doi: 10.17223/24135542/32/14

Исследование процесса водородной декрипитации вторичных магнитов NdFeB с предварительной трехстадийной очисткой поверхности

Евгений Кириллович Грачев¹, Александр Сергеевич Буйновский², Александра Валерьевна Муслимова³, Вацловас Михайлович Илекис⁴, Евгений Юрьевич Карташов⁵, Максим Сергеевич Сыртанов⁶, Марк Александрович Кругляков⁷, Виктор Иванович Сачков⁸

^{1, 2, 3, 4, 5} *Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, Северск, Россия*

^{6, 7} *Томский политехнический университет, Томск, Россия*

⁸ *Томский государственный университет, Томск, Россия*

¹ *ekgrachev@gmail.com*

² *asbujnovskij@mail.ru*

³ *klameri7@gmail.com*

⁴ *ilekis111@gmail.com*

⁵ *kart.62@yandex.ru*

⁶ *maxim-syrtanov@mail.ru*

⁷ *kruglyakov97@tpu.ru*

⁸ *vicsachkov@gmail.com*

Аннотация. Представлены исследования водородной декрипитации вторичных магнитных сплавов системы NdFeB. В качестве материала для экспериментов использовались вторичные магниты, извлеченные из жестких дисков для ПК. Выбор данных изделий обусловлен их низкой стоимостью, простотой извлечения и компактностью размеров. Извлеченные магниты подвергались размагничиванию при 623 К и среднем вакууме (10^{-2} кПа) в течение 4 ч с последующей трехстадийной очисткой поверхности. Очистка проводилась с целью удаления с поверхности магнита гальванического покрытия, поверхностно-окисленного слоя, адсорбированных на поверхности примесей и влаги. Первая стадия – пескоструйная обработка – проводилась частицами шлаковой дробы, подаваемыми под давлением 300 кПа. Вторая стадия – химическое травление растворами различных разбавленных кислот (1–3% HCl, HNO₃ или H₂SO₄ в дистиллированной воде) с промывкой в ацетоне. Третья стадия – вакуумная термообработка, заключающаяся в резком нагреве образцов, помещенных в автоклав, при среднем вакууме, с несколькими выдержками в температурном диапазоне 373–573 К и последующим напуском аргона, с закалкой автоклава в ледяной воде. Затем магниты подвергались водородной декрипитации, проводимой в интервале температур от 298 до 498 К и интервале избыточного давления газовой фазы водорода от 30 до 210 кПа, для установления влияния данных величин на свойства порошков гидридов и количество поглощенного водорода. Для декрипитации использовался водород, полученный прямым десорбированием с нагреваемого гидрида сплава LaNi₅. В диапазоне 30–70 кПа и комнатной температуре получены гидриды, сорбировавшие

0,459 мас. % водорода, с отсутствием периода первичной адсорбции молекулярного водорода и мгновенным началом поглощения водорода из газовой фазы. Получены высокохрупкие порошки гидридов, позволяющие провести их тонкое измельчение в планетарной шаровой мельнице за 6 мин для получения частиц порошка размером менее 20 мкм. Проведенный анализ поверхности тонкоизмельченных частиц порошка гидридов показал отсутствие окисления поверхности.

Ключевые слова: циклическая термообработка, водородная декрипитация, химическое травление, рециклирование, сплав Nd₂Fe₁₄B, вторичный магнитный сплав, пескоструйная обработка, СЭМ, активная форма водорода

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Программы развития ТГУ («Приоритет-2030»).

Для цитирования: Грачев Е.К., Буйновский А.С., Муслимова А.В., Илекис В.М., Карташов Е.Ю., Сыртанов М.С., Кругляков М.А., Сачков В.И. Исследование процесса водородной декрипитации вторичных магнитов NdFeB с предварительной трехстадийной очисткой поверхности // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 185–199. doi: 10.17223/24135542/32/14

Original article

doi: 10.17223/24135542/32/14

Research of the process of hydrogen decrification of end-of-life Nd-Fe-B magnets with preliminary three-stage surface cleaning

**Evgeniy K. Grachev¹, Alexander S. Buinovskiy²,
Alexandra V. Muslimova³, M. Ilekis Vaclovas⁴, Evgeny Yu. Kartashov⁵,
Maxim S. Syrtanov⁶, Mark A. Kruglyakov⁷, Viktor I. Sachkov⁸**

^{1, 2, 3, 4, 5} *Seversk Technological Institute National Research Nuclear University MEPhI,
Seversk, Russia*

^{6, 7} *Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia*

⁸ *Tomsk State University, Tomsk, Russia*

¹ *ekgrachev@gmail.com*

² *asbujnovskij@mail.ru*

³ *klameri7@gmail.com*

⁴ *ilekis111@gmail.com*

⁵ *kart.62@yandex.ru*

⁶ *maxim-syrtanov@mail.ru*

⁷ *kruglyakov97@tpu.ru*

⁸ *vicsachkov@gmail.com*

Abstract. The paper presents studies of hydrogen decrification of end-of-life magnetic alloys of the NdFeB system. The material used for the experiments was secondary magnets extracted from PC hard drives. The choice of these products is due to their low cost, ease of removal and compact size. The extracted magnets were subjected to demagnetization at 623 K under medium vacuum for 4 hours, followed by a three-stage cleaning of their surface to remove the galvanic coating, surface-oxidized layer, and impurities and moisture adsorbed on it. The first stage of cleaning, sandblasting, was

carried out with particles of slag shot supplied under a pressure of 300 kPa. The second stage is chemical etching with solutions of various dilute acids (1-3% HCl, HNO₃ or H₂SO₄ in distilled water), with rinsing in acetone. The third is vacuum heat treatment, which consists of sharp heating in a shaft furnace of magnet samples placed after etching in an autoclave, with several exposures in the temperature range 373-573 K and medium vacuum. After these operations, the samples were sharply cooled (quenched) by placing a hot autoclave in a container with ice water, with a preliminary injection of argon into the autoclave. After this, samples of the NdFeB system alloy, without being removed from the autoclave, were subjected to hydrogen decipitation, carried out in the temperature range from 298 to 473 K and excess hydrogen pressure from 30 to 210 kPa, to establish the influence of these parameters on the properties of the resulting hydride powders and the amount of absorbed hydrogen. For decipitation, hydrogen was used, obtained by direct desorption from the heated hydride of the LaNi₅ alloy. It has been established that in the range of 30-70 kPa and room temperature, hydrides of alloys of the NdFeB system are obtained with an instantaneous onset of chemical interaction of hydrogen and the absence of a period of its primary adsorption. The resulting hydride powders containing at least 0.459% wt. hydrogen, are a very fragile material, which makes it possible to finely grind them (100 g mass) in a planetary ball mill in 6 minutes to obtain powder particles less than 20 microns in size. An analysis of the surface of finely ground particles of hydride powder showed the absence of oxygen on it (≤ 1 wt.%).

Keywords: heat treatment, hydrogen decipitation, chemical etching, recycling end-of-life magnets, Nd₂Fe₁₄B alloy, secondary magnetic alloy, sandblasting, SEM, atomic form of hydrogen

Acknowledgments: This work was supported by the Development Program of Tomsk State University (Priority-2030).

For citation: Grachev, E.K., Buinovskiy, A.S., Muslimova, A.V., Ilekis, V.M., Kartashov, E.Yu., Syrtanov, M.S., Kruglyakov, M.V., Sachkov, V.I. Research of the process of hydrogen decipitation of end-of-life Nd-Fe-B magnets with preliminary three-stage surface cleaning. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 32, 185–199. doi: 10.17223/24135542/32/14

Введение

В третьем десятилетии XXI в. магнитная промышленность демонстрирует бурное развитие. Наряду с этим для производителей магнитной продукции возникает ряд проблем. Спектр применения основных магнитных материалов на основе сплава Nd–Fe–B и тесно связанных с ним редкоземельных элементов Pr, Dy, Tb (далее РЗЭ) с течением времени продолжает расширяться. Однако количество экспортируемых металлов Nd и Pr, а также металлов среднетяжелой группы – Dy, Tb – с каждым годом снижается. Это происходит в силу того, что правительство Китая (самого крупного поставщика редкоземельных металлов в мире) придерживается принципа «ресурсосберегающей политики» по добыче редкоземельных металлов.

По оценкам, доля мирового рынка магнитов Nd–Fe–B составляет 35% для компьютеров, 25% для аудиосистем, 15% для ветряных турбин, 15% для автомобилей, 5% для бытовой техники и 5% для аппаратов МРТ [1]. Прогнозируется, что высокорентабельные передовые технологии с их применением

также значительно возрастут, поэтому спрос на РЗЭ будет увеличиваться [2]. В связи с этим с каждым годом взгляд ученых всего мира все чаще падает на создание технологий по переработке и рециклированию отработанных вторичных магнитов.

Несмотря на очевидную потребность в жизнеспособном пути переработки сплавов, содержащих редкоземельные металлы, в настоящее время рециклированию (переработке вторичных изделий с их возвратом в эксплуатацию) подвергается менее 1% отработанных вторичных магнитов [3].

Известно несколько способов рециклирования, наиболее широко изученными из них являются методы гидрометаллургической и пирохимической переработки, в основе которых лежат процессы выщелачивания, экстракции, сорбции и электролиза, предполагающие выделение чистых элементарного неодима и других редкоземельных металлов. Существенным недостатком этих переработок является многостадийность технологических процессов, что требует значительных затрат энергии [4, 5].

Во втором десятилетии XXI в. все чаще начали появляться публикации по «сухим методам» рециклирования, иначе именуемым как методы «от магнита к магниту». Сущность данного метода заключается в переработке магнитных сплавов по технологии порошковой металлургии, технологический процесс которой схож с процессом получения коммерческих магнитных сплавов. В данной технологии одним из главных технологических процессов получения порошков является водородная декрипитация магнитов, в основе которой лежит химическое взаимодействие (хемосорбция) магнитного сплава с водородом при определенных параметрах процесса (температура и давление газовой фазы водорода), поскольку от свойств полученных гидридов будут зависеть магнитные свойства будущих изделий.

В настоящее время известно несколько масштабных и перспективных исследований, авторами которых являются М. Zakotnik, О. Tudor, I.R. Harris и др. [6–9]; они посвящены рециклированию вторичных магнитных сплавов, в которых процесс водородной декрипитации играет одну из ключевых ролей. Однако в этих исследованиях процесс длителен по времени и проводится при повышенных температурах, а также при избыточных давлениях газовой фазы водорода более 100 кПа. Это приводит к снижению экономических характеристик процесса и ухудшению свойств порошков гидридов.

Таким образом, для крупномасштабного внедрения технологии рециклирования необходимо получить обоснованные результаты с проведением не только практической апробации технологии со сниженной себестоимостью, но и исследований, направленных на разработку научных основ технологических процессов и изучение материаловедческих особенностей гидридообразования во вторичных магнитных сплавах на основе системы Nd–Fe–В и легкоплавких легирующих сплавов системы (NdFe, NdCo и др.) при различных условиях их проведения.

В настоящей работе представлены результаты исследования основополагающего процесса рециклирования магнитов – водородной декрипитации вторичных магнитных сплавов NdFeВ. Отличительной особенностью данной

работы является акцентирование на протекании процесса водородной декрипитации в широком диапазоне температур и давлений, сравнении результатов данных процессов. Помимо этого, особое внимание уделяется поверхностной очистке вторичных магнитных сплавов, напрямую влияющих на процесс водородной декрипитации.

Материал и методика эксперимента

В качестве материала для проведения исследований процесса водородной декрипитации (гидрирования) использовались магнитные сплавы Nd-Fe-B или сплавы системы R-Fe-B (где R – редкоземельные металлы Nd, Pr, Dy, Tb), извлеченные из отработанных 3,5-дюймовых жестких дисков для персональных компьютеров. На рис. 1 представлен разобранный вручную жесткий диск с выделением узла двигателя звуковой катушки, содержащего два спеченных магнита, и двигателя шпинделя, одержащего магнит того же состава [9].



Рис. 1. Разобранный вручную жесткий диск фирмы Western Digital

Выбор образцов для исследования обоснован, во-первых, тем, что такой материал отличается дешевизной и сравнительно легкой доступностью; во-вторых, магниты в жестких дисках уже отделены от основных устройств (персональных компьютеров, серверов и т.п.), что облегчает подготовку материала к исследованию (достаточно разобрать только конструкцию жесткого диска для извлечения магнита); в-третьих, в последнее время наблюдается достаточно быстрая смена поколений комплектующих персональных компьютеров, что непосредственно влияет на простоту использования такого материала для исследований, так как количество магнитов Nd-Fe-B,

нуждающихся в переработке, растет по мере вывода из эксплуатации этих комплектующих; наконец, именно жесткие диски являются крупнейшим потребителем магнитов на основе сплавов системы R–Fe–B среди электроники.

Помимо этого, необходимо отметить, что сами по себе магниты, извлеченные из жестких дисков ПК, так или иначе отличаются друг от друга по своему химическому составу.

Нами были проанализированы составы разнообразных магнитных материалов системы Nd–Fe–B, используемых в исследованиях [10] по их переработке («сухим» методом «от магнита к магниту»). В результате анализа определен диапазон среднего количественного содержания редкоземельных и ряда легирующих элементов, входящих в состав магнитных сплавов системы R–Fe–B и извлеченных из отработанных жестких дисков для ПК. Диапазон содержания элементов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон среднего содержания элементов в составе вторичных магнитных сплавах системы R–Fe–B

Химические элементы, содержащиеся в сплавах системы R–Fe–B, мас. %													
Nd	Fe	B	Dy	Tb	Al	Zr	Mg	Si	Cu	Co	Pr	C	O
17–35	65–70	0,9–1,2	0,5–5	0,3–3	0,5–1	0,5–1	0,1–0,3	0,1–0,3	0,1–0,3	0,5–1,5	5–10	> 0,1	> 0,5

Среднее содержание элементов в составе наших образцов, определенное на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой, находится в этом же диапазоне.

Методика проведения исследований заключалась в следующем:

– из отработавших жестких дисков вручную извлекались двигатели звуковых катушек, к которым приклеены высококоэрцитивные магниты сплава системы R–Fe–B;

– извлеченные магниты навеской примерно 100 г отправлялись на размагничивание, которое проводилось в среднем вакууме при температуре 623 К в течение 4 ч;

– после размагничивания образцы магнитов подвергались трехстадийной очистке их поверхности, которая включала пескоструйную обработку, химическое травление и вакуумную термообработку;

Первым процессом очистки была пескоструйная обработка поверхности магнитного сплава шлаковой дробью, подаваемой на его поверхность под давлением 300 кПа;

Вторым – химическое травления образцов (1–3)%-ными растворами соляной, азотной или серной кислоты, разбавленными дистиллированной водой, с последующей промывкой их в ацетоне.

После травления образцы помещались в автоклав из стали 12Х18Н10Т, являющийся одним из главных элементов технологической установки, описание которой подробно представлено в [11]. Перед проведением процессов термообработки и водородной декрипитации технологические коммуникации и автоклав подвергались очистке от воздуха путем закачивания в них

аргона для вытеснения остатков воздуха с последующим его вакуумированием (данная операция проводилась не менее трех раз);

Третьей, заключительной, стадией очистки магнитов системы R–Fe–B, помещенных после травления в автоклав, является вакуумная циклическая термообработка, заключающаяся в резком нагреве автоклава со скоростью 50–70 К/мин, многостадийной изотермической выдержке образцов в автоклаве при определенной температуре из интервала 373–573 К и среднем вакууме, задувке аргона в автоклав после окончания каждой стадии выдержки, последующем резком охлаждении (закалка) автоклава в емкости с ледяной водой после каждой стадии. Выдержка проводилась при чередовании вакуумирования автоклава и заполнения его на заключительной стадии охлаждения аргоном.

После трех этапов очистки поверхности проводилась водородная декрипитация при различных параметрах: при температурах 298, 323, 373, 473 К и давлении в системе водорода в двух диапазонах – от 30 до 70 кПа и от 190 до 210 кПа. Водород, используемый в процессе водородной декрипитации, получался десорбцией с нагреваемого до 323 К гидрида сплава LaNi₅. Проведение данного процесса при различных температурах и давлениях позволяет установить их влияние на количество водорода, поглощенного сплавами, и средний размер зерен образующихся гидридов, от которых зависят магнитные характеристики конечных изделий.

Полученные гидриды очищенных вторичных магнитных сплавов подвергались тонкому помолу в среде ацетона в планетарной шаровой мельнице Fritsch PULVERISETTE 6. После доизмельчения, фильтрации измельченной пульпы и ее сушки отбирались пробы мелкодисперсного порошка гидридов для установления размера зерен, среднего размера фракции этих порошков и определения окисленности поверхности гидридов (содержание кислорода), а также количества водорода, поглощенного сплавами. Данные исследования по определению размеров частиц порошка гидридов, их окисленности (содержание кислорода) и характера разрушения проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA3 SBH. Определение количества поглощенного водорода осуществлялось на анализаторе водорода RHEN-602 (LECO) в лаборатории перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем НИ ТПУ по изменению теплопроводности в потоке инертного газа при плавлении образца с погрешностью $\pm 0,02$ ppm.

Результаты исследования и их обсуждение

После ручного извлечения магнитов из жестких дисков ПК из них комплектовалась партия, до 100 г, вторичных магнитных сплавов системы редкоземельный металл R–Fe–B для проведения исследований. Магниты загружались в автоклав, который герметизировался, несколько раз продувался аргоном через технологические коммуникации установки и повторно вакуумировался перед их размагничиванием. Этот процесс осуществлялся путем

высокоскоростного нагрева (40–50 К/мин) до 623 К автоклава в шахтной печи, заранее нагретой до этой температуры, и выдержки в течение 4 ч при заданной температуре. Нагревание магнитов свыше 673 К значительно ухудшает магнитные свойства восстановленных магнитов из рециклируемых материалов [12]. После часовой выдержки автоклав заполнялся аргоном для сохранения фазового состава поверхности магнитного сплава, и проводилось его резкое охлаждение погружением в ледяную ванну. При этом происходила закалка магнитов в инертной атмосфере. Данные условия усиливали растрескивание гальванического покрытия на их поверхности, что облегчало его последующее удаление.

После размагничивания проводилась трехстадийная очистка поверхности вторичного магнитного сплава:

– первой стадией очистки являлась пескоструйная обработка, которая применялась для удаления гальванического покрытия, поверхностно-окисленного слоя и адсорбированных на поверхности примесей и влаги. Процесс проводился пескоструйным пистолетом, в котором в качестве помольных тел выступала шлаковая дробь, подаваемая им на поверхность магнитов под давлением 300 кПа. Потери основного материала – сплава вторичных магнитов – были незначительными и составляли не более 0,3 мас. %;

– вторая стадия – химическое травление, предназначенное для удаления поверхностно-адсорбированной влаги, остатков гальванического покрытия и возможных остатков шлаковой дроби после пескоструйной обработки. Травление проводилось в два этапа:

1) первый этап – взаимодействие магнитного сплава с травильным агентом – растворами разбавленных до 1–3% HCl, HNO₃ или H₂SO₄ в дистиллированной воде. При погружении сплавов в раствор травления наблюдалась бурная реакция с выделением водорода, при которой происходило «щадящее травление», не оказывающее коррозионного воздействия на магнитный сплав. Исследования показали, что наилучшим травильным агентом по экологическим и экономическим показателям является соляная кислота, не оказывающая значительного коррозионного воздействия на магниты;

2) второй этап – очистка поверхности магнитного сплава от раствора травильного агента при помощи растворителя – ацетона или спирта.

Следует отметить, что процесс травления магнитных сплавов можно рассматривать как отдельный этап подготовки образцов к процессу водородной декрипитации (гидрирования).

– третьей, заключительной, стадией очистки магнитных сплавов является вакуумная циклическая термообработка. При использованных режимах термообработки получены показатели поверхностно-структурных изменений, проявляющиеся в появлении микротрещин на поверхности магнитов. Микротрещины возникают из-за разрыва кристаллических решеток фазы R₂Fe₁₄B, в которых повышается поверхностная энергия и которые, в свою очередь, становятся активными центрами хемосорбции водорода. Появление таких трещин также способствует увеличению общей площади поверхности материала, что позволяет абсорбируемому водороду свободно диффундировать

вглубь сплава, образуя гидриды, выделяя энергию и повышая его температуру.

После проведения процессов очистки поверхности магнитных сплавов и охлаждения автоклава до комнатной температуры проводился процесс водородной декрипитации при различных условиях. Результаты процесса водородной декрипитации представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты процесса водородной декрипитации при различных температурах и давлениях

Давление газовой фазы водорода в системе, кПа	Температура, К	Содержание поглощенного водорода, % мас.
30-70	298	0,458
	323	0,429
	373	0,400
	473	0,382
190-210	298	0,449
	323	0,424
	373	0,415
	473	0,397

На рис. 2 представлена графическая зависимость содержания поглощенного водорода магнитным сплавом от параметров процесса водородной декрипитации – давления газовой фазы водорода в автоклаве и температуры.

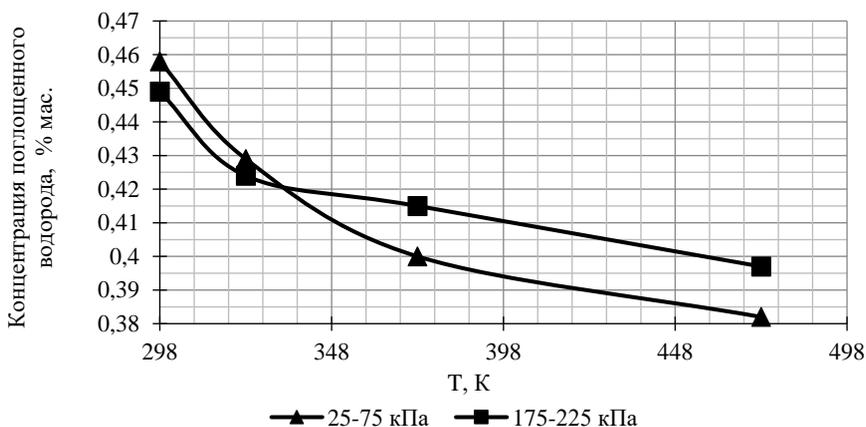


Рис. 2. Графическая зависимость концентрации поглощенного водорода от температуры процесса водородной декрипитации при различном давлении водорода в автоклаве

Из представленной зависимости наглядно видно, что максимальное содержание поглощенного водорода очищенным магнитным сплавом наблюдается при комнатной температуре и низких избыточных давлениях. Рост величины поглощения водорода должен способствовать улучшению магнитных характеристик будущего рециклированного магнита, что показано и подтверждено в исследованиях [13–15].

Кроме того, полученные величины поглощения водорода при комнатной температуре и низких давлениях в очередной раз доказывают целесообразность применения сплава LaNi_5 , являющегося донором атомарного водорода [16], энергия которого в 17 раз выше энергии молекулярного водорода [17]. Частичное реагирование водорода именно в атомарной (активной) форме также доказывается значительным увеличением температуры сплава вторичного магнита с очищенной поверхностью при взаимодействии с водородом. Температура магнитов во время водородной декрипитации определялась с помощью термопары, помещенной в автоклав и вплотную прилегающей к загруженным магнитам. Поскольку процесс взаимодействия сплава с атомарным (активным) водородом является экзотермической реакцией, это приводит к нагреву сплава на ≈ 45 К (с 298 до 343 К). В работе [8] приводятся данные о увеличении температуры лишь на 12,5 К, что показывает разницу реакции молекулярного водорода и водорода, в газовой фазе которого присутствует атомарный (активный) водород, не успевший рекомбинировать в молекулу, после десорбции с гидрида сплава LaNi_5 .

Ключевым результатом трехстадийной очистки поверхности вторичных магнитов являются отсутствие периода первичной адсорбции молекулярного водорода на поверхности (индукционного, или инкубационного, периода) и мгновенное начало абсорбции (хемосорбции) атомарного водорода вглубь сплава при комнатной температуре и низких избыточных давлениях газовой фазы водорода в диапазоне от 30 до 70 кПа.

Несмотря на выявление четкой зависимости содержания поглощенного водорода магнитным сплавом (мас. %) от параметров процесса водородной декрипитации – давления газовой фазы водорода в автоклаве и температуры процесса, четкой зависимости размеров зерен полученных гидридов от параметров процесса водородной декрипитации не наблюдалось. На рис. 3 представлен снимок порошков гидридов со сканирующего электронного микроскопа с указанием размеров частиц. В табл. 3 приводятся сводные данные размеров частиц полученных порошков гидридов.

Из приведенных данных следует, что происходит небольшое увеличение среднего размера частиц гидридов, полученных при повышенных температурах и избыточных давлениях газовой фазы водорода. Данное увеличение входит в рамки погрешности измерений электронного микроскопа. Однако в промышленных масштабах, при получении более 10 кг порошков гидридов, уменьшение среднего размера зерна будет играть важную роль в формировании будущих характеристик магнитов.

Стоит отметить, что все гидриды, независимо от условий процесса водородной декрипитации, были подвергнуты тонкому измельчению в планетарной шаровой мельнице, в среде ацетона, при одинаковых условиях. Отмечая условия процесса тонкого измельчения, стоит отметить хрупкость полученных гидридов, что сказалось на снижении продолжительности процесса тонкого измельчения, которая суммарно составила 6 мин для получения фракции порошка менее 20 мкм и среднего размера частиц гидридов 4,5–5 мкм. Для сравнения, в работе [18] для получения фракции порошка гидридов сред-

него размера – от 3 до 5 мкм – потребовалось измельчать материал в шаровой мельнице (в среде изопропилового спирта) в течение 40 мин. Снижение времени тонкого измельчения является очень важным показателем, так как тонкое измельчение в шаровых мельницах проводится в инертных органических жидкостях, которые, несмотря на высокую чистоту, все равно содержат минимальное количество влаги, и увеличение времени измельчения будет приводить к окислению основной магнитной фазы и появлению гидроксидов неодима, что заметно снизит магнитные характеристики конечных изделий.

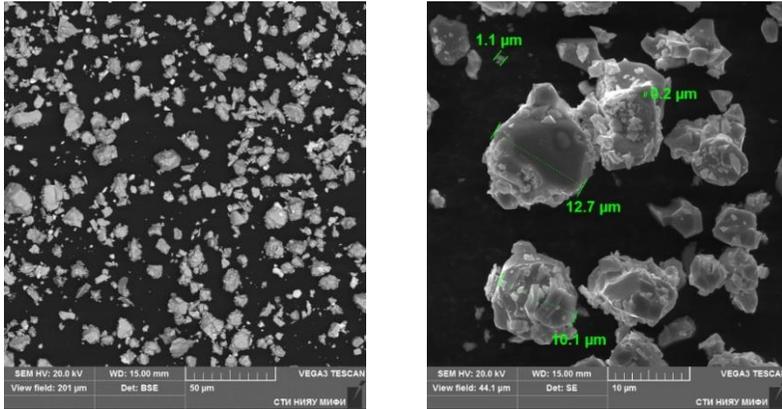


Рис. 3. Размер частиц гидридов после тонкого помола, полученных при комнатной температуре и диапазоне давлений 30–70 кПа процесса водородной декрипитации

Таблица 3

Сводные данные размеров полученных частиц порошков гидридов

Условия процесса водородной декрипитации	При 298 К и диапазоне давлений 30–70 кПа	При 473 К и диапазоне давлений 30–70 кПа	При 473 К и диапазоне давлений 190–210 кПа
Средний размер, мкм	4,5	4,8	5,0
Медиана, мкм	3,6	3,5	3,7
Минимальное значение, мкм	< 0,1	< 0,1	< 0,2
Максимальное значение, мкм	17,9	20,8	23,1

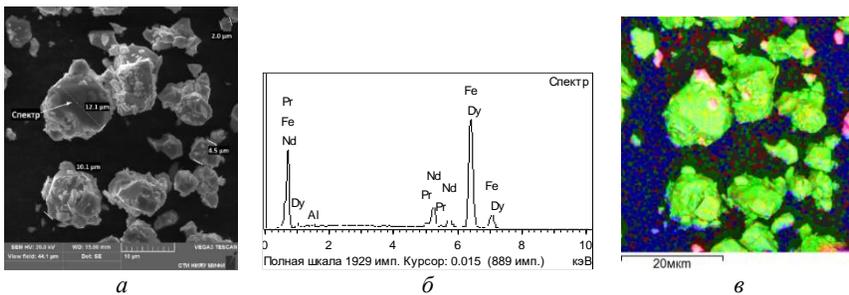


Рис. 4. Снимок со СЭМ с указанием позиции спектра – а, интенсивность суммы спектров по химическим элементам на поверхности – б, карта химических элементов поверхности (зеленый – железо, красный – неодим, синий – кислород) – в

Обоснованием очистки поверхности полученных нами порошков гидридов (после их тонкого измельчения в планетарной шаровой мельнице) от кислорода служат снимок спектра (рис. 4, *а*) и карта элементов (рис. 4, *б*), полученные на СЭМ. Здесь стоит отметить отсутствие спектра кислорода (рис. 4, *б*). Это доказывает, что содержание кислорода на поверхности полученных гидридов менее 1%.

Заключение

В результате проведенных исследований процесса водородной декриптации вторичных магнитов R–Fe–B, извлеченных из жестких дисков ПК, с предварительной трехстадийной очисткой их поверхности установлены следующие закономерности:

1. Трехстадийная очистка поверхности вторичных магнитных сплавов позволяет не только удалить гальваническое напыление, поверхностно-окисленный слой, адсорбированные на поверхности примеси и влагу, но и создать необходимую структуру поверхности сплава, отличающуюся высокой чистотой и увеличенной площадью поверхности. Отсутствие периода первичной адсорбции молекулярного водорода (индукционного, или инкубационного, периода) на поверхности и мгновенное начало периода абсорбции атомарного водорода вглубь сплава указывают на приемлемую чистоту поверхности.

2. Приведенные результаты свидетельствуют об особом характере процесса взаимодействия сплава с водородом при комнатной температуре и избыточном давлении водорода в диапазоне от 30 до 70 кПа. Это указывает на взаимодействие сплава с атомарным (активным) водородом, выделяющимся с LaNi_5 и частично находящимся в газовой фазе. Доказывается это увеличением температуры сплава при взаимодействии с водородом до 343 К и повышенным содержанием поглощенного водорода при этих условиях (0,458 мас. %).

3. Полученные гидриды обладают высокой хрупкостью. Это позволяет провести их тонкое измельчение в планетарной шаровой мельнице с получением порошков гидридов фракции менее 20 мкм и средним размером 4,5 мкм в течение 6 мин. Это значительно снижает окисление порошков гидридов средами органических растворителей при их измельчении.

Список источников

1. Xiaoyue Du, Graedel T.E. Global Rare Earth In-Use Stocks in NdFeB Permanent Magnets // Journal of Industrial Ecology. 2011. Vol. 15 (6). doi: 10.1111/j.1530-9290.2011.00362.x
2. Rieger G. The use of permanent magnets in industrial and energy applications at siemens // Proc. 23rd Int. Workshop Rare Earth Permanent Magnet Appl. 2014. P. 61–65.
3. Binnemans K. et al. Recycling of Rare Earths a Critical Review // Journal of Cleaner Production. 2013. Vol. 51. P. 1–22. doi: 10.1016/j.jclepro.2012.12.037
4. Karal E., Kucuker M.A., Demirel B., Copty N.K., Kuchta K. Hydrometallurgical recovery of neodymium from spent hard disk magnets: A life cycle perspective // Journal of Cleaner Production. 2021. Vol. 288. Art. 125087.

5. Diaz L.A., Lister T.E. Economic evaluation of an electrochemical process for the recovery of metals from electronic waste // *Waste Management*. 2018. Vol. 74. P. 384–392.
6. Zakotnik M., Tudor C.O. Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with de-singer properties that exceed those of starting materials // *Waste Management*. 2015. Vol. 44. P. 48–54.
7. Luo J.J., de Rango P., Fruchart D., Mei J.N., Zhou L. Hydrogen absorption and desorption characteristics of high coercivity NdDyFeCoNbCuB sintered magnet. I. Low temperature hydrogen decrepitation treatments // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509, is. 11. P. 4252–4259.
8. Sheridan R.S., Sillitoe R., Zakotnik M., Harris I.R., Williams A.J. Anisotropic powder from sintered NdFeB magnets by the HDDR processing route // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012. Vol. 324, is. 1. P. 63–67.
9. Walton A., Han Yi, Rowson N.A., Speight J.D., Mann V.S.J., Sheridan R.S., Bradshaw A., Harris I.R., Williams A.J. The use of hydrogen to separate and recycle neodymium–iron–boron-type magnets from electronic waste // *Journal of Cleaner Production*. 2015. Vol. 104. P. 236–241.
10. Zakotnik M., Tudor C.O., Talens Peiró L., Afiuny P., Skomski R., Hatch G.P. Analysis of energy usage in Nd–Fe–B magnet to magnet recycling // *Environmental Technology & Innovation*. 2016. Vol. 5. P. 117–126.
11. Карташов Е.Ю. Технология измельчения РЗМ-содержащих лигатур методом гидрирования : дис. ... канд. техн. наук. Северск, 2006. 156 с.
12. Högberg S., Bendixen F.B., Mijatovic N., Bech Jensen B., Holboll J. Influence of demagnetization-temperature on magnetic performance of recycled Nd-Fe-B magnets // 2015 IEEE International Electric Machines & Drives Conference (IEMDC), Coeur d'Alene, ID, USA. 2015. P. 1242–1246. doi: 10.1109/IEMDC.2015.7409220
13. Michalski B., Szymanski M., Gola K., Zygmuntowicz J., Leonowicz M. Experimental evidence for the suitability of the hydrogen decomposition process for the recycling of Nd-Fe-B sintered magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2022. Vol. 548. Art. 168979.
14. Yin X., Yue M., Lu Q. et. al. An efficient process for recycling Nd–Fe–B sludge as high-performance sintered magnets // *Engineering*. 2020. Vol. 6. P. 165–172.
15. Manlong Xia, Abrahamson A.B., Bahl Ch.R.H., Veluri B., Søgaard A.I., Bøjsøe P. Hydrogen decrepitation press-less process recycling of NdFeB sintered magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 441 (6). doi: 10.1016/j.jmmm.2017.01.049
16. Вербецкий В.Н. Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов : дис. ... д-ра техн. наук. М., 1998. 72 с.
17. Брусов В.А., Агафонов Ю.М., Гайфуллин И.Р., Ибрагимов А.Р., Исаков Р.Г., Закиев Р.Н., Старостин В.А. Перспективы получения и использования атомарного водорода в качестве ракетного топлива // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т.15, №3. С. 161–164.
18. Прокофьев П.А. Развитие научных и технологических основ процессов получения спеченных магнитотвердых материалов систем (Nd,Pr)(Tb,Dy)-Fe-B из гидрированных порошковых смесей : дис. ... канд. техн. наук. М., 2023. 187 с.

References

1. Xiaoyue Du, T. E. Graedel. Global Rare Earth In-Use Stocks in NdFeB Permanent Magnets // *Journal of Industrial Ecology*. 2011. V. 15. doi: 10.1111/j.1530-9290.2011.00362.x
2. Rieger G. The use of permanent magnets in industrial and energy applications at siemens // *Proc. 23rd Int. Workshop Rare Earth Permanent Magnet Appl.* 2014. P. 61-65.
3. Binnemans K. et al. Recycling of Rare Earths a Critical Review // *Journal of Cleaner Production*. 2013. Vol. 51. P. 1–22. doi: 10.1016/j.jclepro.2012.12.037

4. Zakotnik M., Tudor C. O. Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with de-signer properties that exceed those of starting materials // *Waste Management*. 2015. V. 44. P. 48-54.
5. J.J. Luo, P. de Rango, D. Fruchart, J.N. Mei, L. Zhou/ Hydrogen absorption and desorption characteristics of high coercivity NdDyFeCoNbCuB sintered magnet. I. Low temperature hydrogen decrepitation treatments. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 509, Issue 11, 2011, Pages 4252-4259, ISSN 0925-8388.
6. R.S. Sheridan, R. Sillitoe, M. Zakotnik, I.R. Harris, A.J. Williams, Anisotropic powder from sintered NdFeB magnets by the HDDR processing route, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 324, Issue 1, 2012, Pages 63-67, ISSN 0304-8853.
7. A. Walton, Han Yi, N.A. Rowson, J.D. Speight, V.S.J. Mann, R.S. Sheridan, A. Bradshaw, I.R. Harris, A.J. Williams, The use of hydrogen to separate and recycle neodymium-iron-boron-type magnets from electronic waste, *Journal of Cleaner Production*, Volume 104, 2015, Pages 236-241, ISSN 0959-6526.
8. Miha Zakotnik, Catalina O. Tudor, Laura Talens Peiró, Peter Afiuny, Ralph Skomski, Gareth P. Hatch, Analysis of energy usage in Nd-Fe-B magnet to magnet recycling, *Environmental Technology & Innovation*, Volume 5, 2016, Pages 117-126, ISSN 2352-1864.
9. Kartashov E. Yu. *Technology of grinding rare-earth metal alloys by hydrogenation method*: dis. Ph.D. technical Sci. Seversk, 2006. 156 p.
10. S. Högberg, F. B. Bendixen, N. Mijatovic, B. Bech Jensen and J. Holboll, Influence of demagnetization-temperature on magnetic performance of recycled Nd-Fe-B magnets, *2015 IEEE International Electric Machines & Drives Conference (IEMDC)*, Coeur d'Alene, ID, USA, 2015, pp.
11. Bartosz Michalski, Mateusz Szymanski, Katarzyna Gola, Justyna Zygmuntowicz, Marcin Leonowicz, Experimental evidence for the suitability of the hydrogen decomposition process for the recycling of Nd-Fe-B sintered magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 548, 2022, 168979, ISSN 0304-8853.
12. Yin X., Yue M., Lu Q. et. al. An efficient process for recycling Nd-Fe-B sludge as high-performance sintered magnets // *Engineering*. 2020. V. 6. P. 165-172.
13. Manlong Xia, Asger B. Abrahamsen, Christian R.H. Bahl, Badrinath Veluri, Allan I. Søgaard and Poul Bøjsøe. Hydrogen decrepitation press-less process recycling of NdFeB sintered magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2022. Vol. 548. Art. 168979.
14. Verbetsky V.N. *Synthesis and properties of multicomponent metal hydrides*: dissertation. doc. technical Sci. Moscow, 1998. 72 p.
15. Brusov V.A.; Agafonov Yu.M.; Gaifullin I.R.; Ibragimov A.R.; Isakov R.G.; Zakiev R.N.; Starostin V.A. Prospects for the production and use of atomic hydrogen as rocket fuel // *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2012. No. 3.
16. Prokofiev P.A. *Development of the scientific and technological foundations of the processes for producing sintered magnetically hard materials of the (Nd,Pr)(Tb,Dy)-Fe-B systems from hydrogenated powder mixtures*. dis. Ph.D. technical Sci. Moscow, 2023. 187 p.

Сведения об авторах:

Грачев Евгений Кириллович – инженер-исследователь Северского технологического института НИЯУ МИФИ (Северск, Россия). E-mail: e.k.grachev@gmail.com

Буйновский Александр Сергеевич – доктор технических наук, профессор Северского технологического института НИЯУ МИФИ (Северск, Россия). E-mail: asbujnovskij@mail.ru

Муслимова Александра Валерьевна – кандидат химических наук, доцент Северского технологического института НИЯУ МИФИ (Северск, Россия). E-mail: klameri7@gmail.com

Илекис Вацловас Михайлович – аспирант Северского технологического института НИЯУ МИФИ (Северск, Россия). E-mail: ilekis111@gmail.com

Евгений Юрьевич Карташов – кандидат технических наук, доцент Северского технологического института НИЯУ МИФИ (Северск, Россия). E-mail: kart.62@yandex.ru

Максим Сергеевич Сыртанов – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: maxim-syrtanov@mail.ru

Марк Александрович Кругляков – инженер лаборатории перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: kruglyakov97@tpu.ru

Виктор Иванович Сачков – доктор химических наук, заведующий лабораторией химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: vicsachkov@gmail.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Grachev Evgeniy K. – Engineer-Researcher, Seversk Technological Institute of the National Research Nuclear University MEPhI (Seversk, Russia). E-mail: e.k.grachev@gmail.com

Buinovsky Alexander S. – Doctor of Technical Sciences, Professor, Seversk Technological Institute of the National Research Nuclear University MEPhI (Seversk, Russia). E-mail: asbu-jnovskij@mail.ru

Muslimova Alexandra V. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Seversk Technological Institute of the National Research Nuclear University MEPhI (Seversk, Russia). E-mail: klameri7@gmail.com

Pekis Vaclovas M. – PhD student, Seversk Technological Institute, National Research Nuclear University MEPhI (Seversk, Russia). E-mail: ilekis111@gmail.com

Kartashov Evgeny Yu. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Seversk Technological Institute of the National Research Nuclear University MEPhI (Seversk, Russia). E-mail: kart.62@yandex.ru

Syrtanov Maxim S. – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of Advanced Materials and Safety of Hydrogen Energy Systems, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: maxim-syrtanov@mail.ru

Kruglyakov Mark A. – Engineer, Laboratory of Advanced Materials and Safety of Hydrogen Energy Systems, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: kruglyakov97@tpu.ru

Sachkov Viktor I. – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Chemical Technologies Laboratory, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: vicsachkov@gmail.com

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 30.10.2023; принята к публикации 15.12.2023

The article was submitted 30.10.2023; accepted for publication 15.12.2023