

# УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 80  
февраль  
2014

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

## Зміст

### Неорганічна та фізична хімія

- ДЗЯЗЬКО Ю.С., РУДЕНКО О.С., ЮХІН Ю.М., ПАЛЬЧИК О.В., ПОНОМАРЬОВА Л.М. Неорганічні мембрани, модифіковані наночастинками іонітів, для вилучення аніонів Cr(VI) з водних розчинів . . . . . 71
- ТИТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., ПОЛУБІНСЬКИЙ В.В. Изовалентне заміщення атомів скандію у двошарових скандатах Руддлессена–Поппера  $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$  ( $A^{II} = Ba, Sr$ ) . . . . . 75
- ШТОНДА О.С., ЛОБОДА С.М., БОГОМОЛОВ А.Г. Замищення титану на тантал у структурі  $SaCu_3Ti_4O_{12}$  . . . . . 79
- ДМИТРЕНКО Ю.О., МАМЧЕНКО О.В. Обґрунтування модифікації сапоніту соляною кислотою для зменшення десорбції у рідку фазу катіонів . . . . . 83
- ЧЕРНИШОВА О.С. Протолітичні властивості 2,4-динітрофенільних похідних амінокислот у мицелярних розчинах додецилсульфату натрію . . . . . 89
- ПУЗІЙ О.М., СТАВИЦЬКА С.С., ВІКАРЧУК В.М., ПІДДУБНА О.І., ВОЛИНЕЦЬ В.В., ЦИБА М.М. Фосфорвмісне активне вугілля з кокосового горіха, його одержання та структурно-сорбційні властивості . . . . . 93

### Електрохімія

- ПОНОМАРЬОВА Л.М., ДЗЯЗЬКО Ю.С., РОЖДЕСТВЕНСЬКА Л.М., БСЛЯКОВ В.М. Електродеіонізаційне вилучення іонів  $Ni^{2+}$  з використанням орґано-неорґанічних композитів . . . . . 100
- ЛИСЕНКО Л.Л., ШЕН О.Е., РИНДА О.Ф., МІЩУК Н.О. Детоксикація глинистих ґрунтів, що забруднені хлорбензолом, електрокінетичним методом . . . . . 107

### Хімія високомолекулярних сполук

- ТКАЧЕНКО І.М., КОБЗАР Я.Л., ШЕКЕРА О.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Азотинвмісні, фторовані в ядро ізомерні бісфеноли . . . . . 114
- ТОЛСТОВ О.Л., СЛІСЕНКО О.В. Синтез та дослідження полімерних систем на основі полівінілового спирту і поліакриламід, що містять стабілізовані наночастинки срібла . . . . . 121

## Содержание

### Неорганическая и физическая химия

- ДЗЯЗЬКО Ю.С., РУДЕНКО О.С., ЮХІН Ю.М., ПАЛЬЧИК О.В., ПОНОМАРЬОВА Л.М. Неорганіческие мембраны, модифицированные наночастицами ионитов, для извлечения анионов Cr(VI) из водных растворов . . . . . 71
- ТИТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., ПОЛУБІНСЬКИЙ В.В. Изовалентное замещение атомов скандия в двухслойных скандатах Руддлессена–Поппера  $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$  ( $A^{II} = Ba, Sr$ ) . . . . . 75
- ШТОНДА О.С., ЛОБОДА С.М., БОГОМОЛОВ А.Г. Замещение титана танталом в структуре  $SaCu_3Ti_4O_{12}$  . . . . . 79

|                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ДМИТРЕНКО Ю.А., МАМЧЕНКО А.В. Обоснование модификации сапонита соляной кислотой для уменьшения десорбции в жидкую фазу катионов . . . . .                                                       | 83 |
| ЧЕРНЫШЕВА О.С. Протолитические свойства 2,4-динитрофенильных производных аминокислот в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия . . . . .                                                   | 89 |
| ПУЗИЙ А.М., СТАВИЦКАЯ С.С., ВИКАРЧУК В.М., ПОДДУБНАЯ О.И., ВОЛЫНЕЦ В.В., ЦЫБА М.М. Фосфорсодержащие активные угли из кокосового ореха, их получение и структурно-сорбционные свойства . . . . . | 93 |

## Электрохимия

|                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ПОНОМАРЕВА Л.Н., ДЗЯЗКО Ю.С., РОЖДЕСТВЕНСКАЯ Л.М., БЕЛЯКОВ В.Н. Электродеионизационное извлечение ионов $Ni^{2+}$ с применением органо-неорганических композитов . . . . . | 100 |
| ЛЫСЕНКО Л.Л., ШЕН А.Э., РЫНДА Е.Ф., МИЩУК Н.А. Детоксикация глинистых почв, загрязненных хлорбензолом, электрокинетическим методом . . . . .                               | 107 |

## Химия высокомолекулярных соединений

|                                                                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ТКАЧЕНКО И.М., КОБЗАРЬ Я.Л., ШЕКЕРА О.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Азометинсодержащие, фторированные в ядро изомерные бисфенолы . . . . .                                                   | 114 |
| ТОЛСТОВ А.Л., СЛИСЕНКО О.В. Синтез и исследование полимерных систем на основе поливинилового спирта и полиакриламида, содержащих стабилизированные наночастицы серебра . . . . . | 121 |

## Contents

### Inorganic and Physical Chemistry

|                                                                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| DZYAZKO Yu.S., RUDENKO A.S., YUKHIN Yu.M., PALCHIK A.V., PONOMARYOVA L.N. Inorganic membranes modified with nanoparticles of ion-exchangers for removal of Cr(VI) anions from water solutions . . . . . | 71 |
| TIPOV Yu.A., SLOBODYANIK N.S., POLYBINSKII V.V. Isovalent substitution of scandium atoms in two-layer scandates of Ruddlesden-Popper $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$ ( $A^{II} = Ba, Sr$ ) . . . . .                | 75 |
| SHTONDA A.S., LOBODA S.N., BOGOMOLOV A.G. Titanium for tantalum substitution in the structure of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ . . . . .                                                                           | 79 |
| DMITRENKO Yu.A., MAMCHENKO A.V. Substantiation of saponite modification by hydrochloric acid to reduce the cations desorption into liquid phase . . . . .                                               | 83 |
| CHERNYSHEVA O.S. Protolytic properties of 2,4-dinitrophenyl derivatives of amino acids in micellar solutions of sodium dodecyl sulfate . . . . .                                                        | 89 |
| PUZIY A.M., STAVITSKAYA S.S., VIKARCHUK V.M., PODDUBNAYA O.I., VOLYNETS V.V., TSYBA M.M. Phosphorus-containing carbon from coconut, its preparation and structure-sorption properties . . . . .         | 93 |

### Electrochemistry

|                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| PONOMARYOVA L.N., DZYAZKO Yu.S., ROZHDESTVENSKAYA L.M., BELYAKOV V.N. Extraction of $Ni^{2+}$ ion by electrodeionization using organic-inorganic composites . . . . . | 100 |
| LYSENKO L.L., SHEN A.E., RYND A Ye.F., MISHCHUK N.A. Detoxication of clay soils contaminated by chlorobenzene using electrokinetic method . . . . .                   | 107 |

### Chemistry of High-Molecular Compounds

|                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TKACHENKO I.M., KOBZAR Ya.L., SHEKERA O.V., SHEVCHENKO V.V. The azomethine-containing nucleus-fluorinated isomeric bisphenols . . . . .                                       | 114 |
| TOLSTOV A.L., SLISENKO O.V. Synthesis and studying the polymer systems based on stabilized nanoparticulate silver containing poly(vinyl alcohol) and polyacrylamide . . . . . | 121 |

УДК 544.726.3

Ю.С.Дзязько, О.С.Руденко, Ю.М.Юхін, О.В.Пальчик, Л.М.Пономарьова

**НЕОРГАНИЧНІ МЕМБРАНИ, МОДИФІКОВАНІ НАНОЧАСТИНКАМИ ІОНІТІВ,  
ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ АНІОНІВ Cr(VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ**

Досліджено електроперенос аніонів Cr(VI) через неорганічні мембрани, модифіковані нанокмполімером гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту. Встановлено оптимальний вміст модифікатора у порах мембрани, при якому числа переносу цих іонів при електродіалізі висококонцентрованого багатокомпонентного розчину досягають 0.97.

**ВСТУП.** Незважаючи на деякі законодавчі обмеження, прийняті у розвинених країнах, які забороняють застосування хромованих виробів передусім для побутових потреб, технології хромування продовжують використовуватися для нанесення корозійно стійких покриттів при виготовленні штамів та матриць, деталей двигунів внутрішнього згорання, відбивачів, прожекторів тощо. При цьому виникають проблеми регенерації відпрацьованого хромового електроліту та перевищення граничного допустимого вмісту високотоксичних сполук Cr(VI) у стічних водах. Для деіонізації промивних вод гальванічних ванн використовують електродіаліз, найбільш перспективним є спосіб, який передбачає одночасне розділення аніонів Cr(VI) та катіонних домішок [1–3]. Промислове використання цього способу стримується хімічною нестійкістю полімерних аніонообмінних мембран або відсутністю зарядової селективності у відомих неорганічних [1]. Проте модифікування керамічних мембран наночастинками гідратованого оксиду цирконію (ГДЦ) дозволяє отримувати матеріали, яким у кислому середовищі притаманна проникність до аніонів [4, 5]. При модифікуванні макропори кераміки блокуються частинками неорганічного іоніту: зарядова селективність забезпечується за рахунок як утворених нанопор, так і підвищення густини заряду [6]. Ідеальна селективність при цьому не досягається — числа переносу протиіонів менші за одиницю.

Оскільки ГДЦ є амфолітом, його іонообмінна спроможність дуже залежить від рН середовища. Відповідно, при  $\text{pH} > 3$  функцію протиіонів виконують як аніони, так і катіони [5]. Окси-

нітрат вісмуту (ОНВ) є, напевно, єдиним з неорганічних іонітів, для якого характерна аніонообмінна ємність у дуже широкому інтервалі рН — навіть у лужному середовищі [7]. Варто передбачити, що використання композиту ГДЦ—ОНВ у якості модифікатора приведе до покращення зарядселективних властивостей мембран.

**МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ.** Мембрани, модифіковані нанокмполімером ГДЦ—ОНВ, отримували аналогічно [8] шляхом імпрегування макропористої керамічної матриці (Cer), яка містила 30 %  $\text{ZrO}_2$  та 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (розмір переважаючих пор становив 2 мкм), суспензією ОНВ у золі ГДЦ при ультразвуковій активації, осадження нанокмполімеру 1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ , сушіння при 420 К та видалення ультразвуком іоніту, осадженого на зовнішній поверхні мембрани. Ці процедури повторювали кілька разів, мембрани маркували як Cer-C-1 тощо (число — номер циклу модифікування). Використовували також мембрану, семиразово модифіковану ГДЦ (Cer-HZD-7).

Істинну густину мембран ( $\rho_i$ ) визначали пікнометричним методом, а уявну ( $\rho_y$ ) — з урахуванням їх геометричних параметрів. Загальну пористість розраховували як  $1 - \rho_y / \rho_i$ , а мікропористість та поверхню — за даними теплової десорбції азоту. Повну обмінну ємність за СГ (А) оцінювали аналогічно [8]. Електропровідність мембран у розчині HCl (100 моль·м<sup>-3</sup>) визначали методом імпедансної спектроскопії за різницею опорів двокамерної електродіалізної комірки з мембраною та без неї.

Для вивчення електродіалізу застосовували трикамерну комірку, центральне відділення якої було відокремлено від катодного катіонообмін-

## Характеристики неорганічних мембран та інкорпорованого модифікатора

| Зразок    | Мембрана |      |      |     |                     |     | Інкорпорований модифікатор |      |      |
|-----------|----------|------|------|-----|---------------------|-----|----------------------------|------|------|
|           | I        | II   | III  | IV  | V                   | VI  | VII                        | VIII | IX   |
| Cer       | —        | 0.58 | 1.1  | 1.4 | $7.0 \cdot 10^{-3}$ | 7.5 | —                          | 0.22 | —    |
| Cer-HZD-7 | 4.6      | 0.57 | 2.3  | 2.0 | 0.01                | 2.1 | 42                         | 1.25 | 0.50 |
| Cer-C-2   | 0.6      | 0.57 | 1.3  | 1.4 | $7.5 \cdot 10^{-3}$ | 3.1 | 238                        | 0.82 | 0.51 |
| Cer-C-4   | 1.1      | 0.56 | 1.3  | 1.4 | $9.0 \cdot 10^{-3}$ | 3.0 | 130                        | 0.43 | 0.60 |
| Cer-C-6   | 2.3      | 0.55 | 1.62 | 1.7 | 0.01                | 3.1 | 75                         | 0.41 | 0.56 |
| Cer-C-8   | 2.7      | 0.47 | 1.9  | 1.9 | 0.01                | 2.7 | 74                         | 0.22 | 0.53 |

П р и м і т к и. I — вміст модифікатора, % мас.; II — пористість; III —  $V_{\text{мкр}} \cdot 10^4$ ,  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ; IV, VII —  $S, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ; V, VIII —  $A$ ,  $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ; VI — електропровідність,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ ; IX —  $\eta$ ,  $\text{Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ .

ною мембраною Nafion 117, а від анодного — неорганічною. Площа кожної мембрани становила  $16 \text{ см}^2$ . Вихідний розчин, який моделював промивні води гальванічних ванн [9] і містив ( $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ):  $\text{Cr(VI)}$  — 100,  $\text{Cr}^{3+}$  — 10,  $\text{Cu}^{2+}$  — 10,  $\text{Ni}$  — 10,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 1, циркулював через центральне відділення. Камери концентрування (електродні) були заповнені розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ). Вміст іонів у католіті та аноліті контролювали атомно-абсорбційним методом.

**РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.** Як було раніше встановлено, при осадженні гелю, в якому дисперговані частинки ОНВ, утворюється нанокомпозит: наночастинки ОНВ гомогенно розподілені рівномірно по всьому об'єму ГДЦ [8]. При модифікуванні макропористої керамічної матриці осадження відбувається в її порах. Пористість мембран зменшується із збільшенням вмісту нанокомпозиту, а мікропористість, поверхня ( $S$ ) та повна обмінна ємність зростають (таблиця). Поверхню інкорпорованого модифікатора ( $S_m$ ) розраховано як  $S/m$ , де  $m$  — масова частка, повну аніонообмінну ємність ( $A_m$ ) знайдено аналогічним чином, а густину заряду,  $\eta_m$ , як  $F \cdot A_m / S_m$ . Для мембран, модифікованих нанокомпозитом, знайдено більші величини  $S_m$  у порівнянні з такою для мембрани, яка містить тільки ГДЦ. При переході від зразка Cer-C-2 до Cer-C-7 поверхня інкорпорованого модифікатора зменшується, вочевидь, внаслідок заростання пор, через що відкриті пори трансформуються у замкнені, а частина функціональних груп  $-\text{OH}$  стає стерично недоступною. Найбільшу

густину заряду знайдено для зразка Cer-C-4.

Електропровідність мембран закономірно знижується із збільшенням вмісту модифікатора, проте зниження відбувається у межах одного порядку, оскільки макропори заповнюються іонітом не повністю. Про це свідчать високі значення пористості модифікованих мембран. Об'єм, який займає наповнювач у порах мембран, не є пропорційним приросту маси, отже, його пориста структура змінюється від циклу до циклу модифікування. Величину  $\rho_y$  для наповнювача можна знайти із відношення приросту маси до його об'єму у твердій фазі. Для зразка Cer-C-2 уявна густина становить  $0.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , а для Cer-C-8 —  $0.24 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , отже, на протязі перших циклів модифікування частинки утворюють більш щільні упаковки, а в подальшому — більш пухкі. Інкорпорований ГДЦ, який не містить ОНВ, займає проміжне положення.

Введення іонітів до мембран приводить до появи у них зарядової селективності, яка виявляється навіть у висококонцентрованих розчинах, де дифузійні складові внутрішньопорових подвійних електричних шарів не перекриті. Ця властивість виявляється при електродіалізі розчину, що містить  $\text{Cr(VI)}$ . Оскільки швидкість переносу іонів протягом значного періоду часу була постійною, результати дослідження їх електропереносу можуть бути представлені у вигляді потоків  $N$ :

$$N = \frac{dn/dt}{S},$$

де  $S$  — площа мембрани.

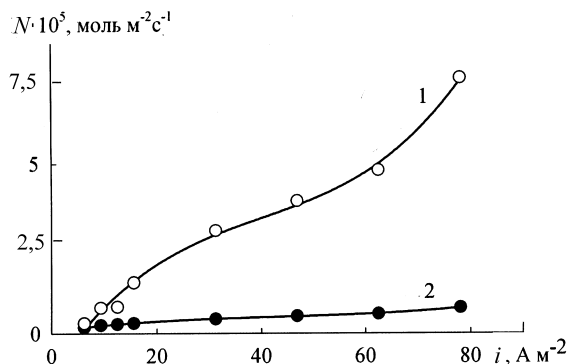


Рис. 1. Потік аніонів Cr(VI) через немодифіковану мембрану (1) та мембрану, модифіковану ГДЦ (2), як функції густини струму.

Рис. 1 ілюструє залежності потоку аніонів Cr(VI) через неорганічні мембрани від густини струму  $i$ . В області низьких струмів потік пропорційний концентрації іонів, плато на кривих  $N-i$  обумовлено дифузійними обмеженнями (при цьому відбувається розкладання води на поверхні мембрани), а його розмитість — нерівномірним збідненням гідродинамічно нерухомого шару розчину з боку відділення знесолення. При подальшому збільшенні струму потік аніонів зростає, що зумовлено досягненням позаграничного струму [10]. За цих умов приповерхневий шар розчину руйнується. Проте при цьому відбувається інтенсивне утворення осаду у відділенні знесолення внаслідок локального збільшення концентрації солей біля поверхні мембрани, яке відбувається внаслідок інтенсивного розкладання води.

Мембрана, модифікована ГДЦ, демонструє значно більшу швидкість переносу у порівнянні з вихідною керамічною матрицею. Відомо [10], що міграційний потік протиіонів через мембрану (в нашому випадку аніонів Cr(VI)) визначається як

$$N = it/(zF), \quad (1)$$

де  $t$  — число переносу у мембрані;  $z$  — заряд;  $F$  — стала Фарадея. В області низьких струмів числа переносу протиіонів визначаються густиною заряду та радіусом пор мембран (для однокомпонентного розчину), а при перевищенні граничного значення — і розкладанням води. Для немодифікованої матриці знайдено досить значну густину заряду  $0.47 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ , проте її великі пори не забезпечують вибіркову проникність щодо аніо-

нів. У випадку модифікованої мембрани інтенсифікація переносу пов'язана із покращенням її зарядової селективності не лише внаслідок збільшення густини заряду, але й в результаті утворення нанопор при блокуванні макропор матриці частинками ГДЦ [6].

Враховуючи концентрацію Cr(VI) в діалізаті та його кислотність (pH 2), варто говорити про існування у розчині різних іонних форм:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $\approx 70\%$ ),  $\text{HCrO}_4^-$  ( $\approx 28\%$ ) [9]. Вміст інших форм ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ) є незначним і ним можна знехтувати. Зважаючи на це, вихід за струмом розраховували для аніонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , які домінують у розчині.

Для мембран, модифікованих наноконкомпозитом, знайдено більші числа переносу аніонів Cr(VI), ніж для зразка Cer-HZD-7. Як видно з рис. 2, залежності чисел переносу від масового вмісту наноконкомпозиту у мембрані демонструють максимум (Cer-C-4). Це, вірогідно, пов'язано з тим,

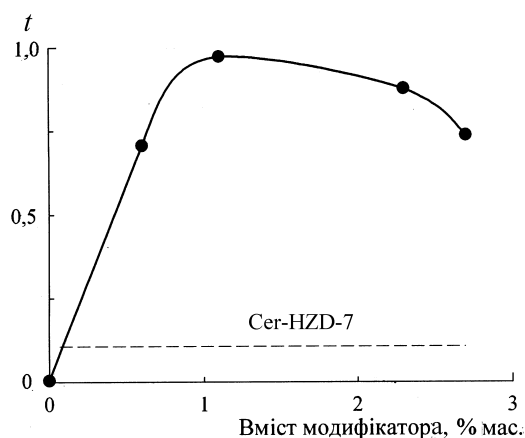


Рис. 2. Числа переносу іонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  у залежності від кількості наноконкомпозиту ГДЦ—ОНВ у порах мембран,  $i = 15 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ .

що густина поверхневого заряду для вказаної мембрани досягає найвищих значень (таблиця). Радіус пор, які визначають зарядову селективність, оцінено нами раніше як 3—6 нм [8].

Для мембрани Cer-C-4 числа переносу аніонів є більшими навіть, ніж сумарна величина для катіонів при переносі останніх через гомогенну катіонообмінну мембрану Nafion 117 (0.93). Менша швидкість транспорту катіонів зумовлена конкуруючим впливом більш рухливих іонів  $\text{H}^+$ .

При використанні мембрани Cer-C-4 вдається досягнути 98 % вилучення аніонів Cr(VI)

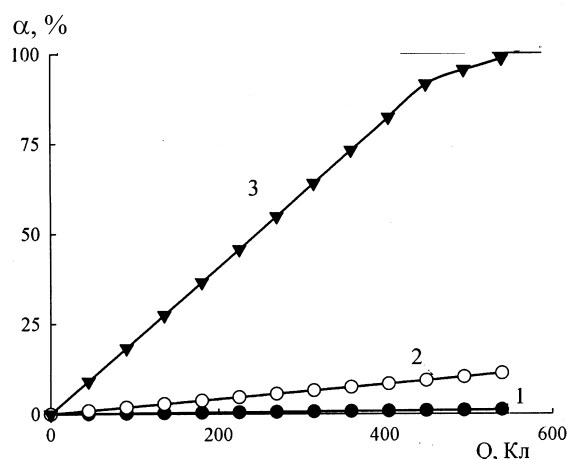


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення аніонів Cr(VI) ( $\alpha$ ) при електродіалізі для мембран: немодифікованої (1), модифікованої ГДЦ (2) і модифікованої наноккомпозитом ГДЦ—ОНВ (3).

(рис. 3). У подальшому виникають дифузійні обмеження, для подолання яких доцільно застосовувати способи інтенсифікації масопереносу, які полягають у реалізації процесу в режимі надграничного струму або при використанні міжмембранних наповнювачів — як інертних, так і іонообмінних.

**ВИСНОВКИ.** Композиційні керамічні мембрани, що містять наноккомпозит ГДЦ—ОНВ, демонструють високу проникність щодо аніонів Cr(VI) при електродіалізі. Це, вочевидь, викликано трансформацією пористої структури мембран: як і у випадку матеріалів, модифікованих лише ГДЦ, зарядова селективність може зумовлюватися блокуванням макропор матриці наночастинками. Проте швидкість переносу для мембран, що містять наноккомпозит, є значно вищою через більшу густину поверхневого заряду, що досягається за рахунок ОНВ. Числа переносу аніонів Cr(VI) корелюють із густиною заряду.

**РЕЗЮМЕ.** Исследован электроперенос анионов Cr(VI) через неорганические мембраны, модифицированные наноккомпозитом гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута. Установлено оптимальное содержание модификатора в порах мембраны, при котором числа переноса этих ионов при электродиализе высококонцентрированного многокомпонентного раствора достигают 0.97.

**SUMMARY.** Electrical transport of Cr(VI) anions through composite membranes modified with nanocomposite of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate has been investigated. Optimal content of the filler inside membrane pores has been found, transport number of Cr(VI) anions reaches 0.97 for this membrane under electrodialysis of a multicomponent solution.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Frenzel I. Waste minimization in chromium plating industry. -University of Twente: Enschede, 2005.
2. Khan J., Tripathi B.P., Saxena A., Shahi V.K. // *Electrochim. Acta*. -2000. -**52**, № 24. -P. 6719—6727.
3. Dzyazko Yu.S., Vasilyuk S.L., Rozhdestvenskaya L.M. et al. // *Chem. Eng. Comm.* -2009. -**196**, № 1–2. -P. 22—38.
4. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. // *J. Appl. Electrochem.* -2007. -**37**, № 2. -P. 209—217.
5. Дзязько Ю.С., Беяков В.Н., Линков В.М. // *Электрохимия*. -2009. -**45**, № 12. -С. 1440—1447.
6. Вольфович Ю.М., Дзязько Ю.С., Сосенкин В.Е., Никольская Н.Ф. // *Укр. хим. журн.* -2010. -**76**, № 12. -С. 80—86.
7. Kodama H. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* -1994. -**67**, № 7. -P. 1788—1791.
8. Дзязько Ю.С., Руденко А.С., Юхин Ю.М. и др. // *Укр. хим. журн.* -2012. -**78**, № 6. -С. 67—72.
9. Vallejo M.E., Persin F., Innocent C. et al. // *Separation and Purification Technology*. -2000. -**21**, № 21. -P. 61—69.
10. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. -М.: Наука, 1996.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ  
Інститут хімії твердого тіла і механохімії  
СВ РАН, Новосибірськ, РФ

Надійшла 06.06.2013

Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, В.В.Полубінський

ІЗОВАЛЕНТНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ СКАНДІЮ У ДВОШАРОВИХ СКАНДАТАХ  
РУДДЛЕСДЕНА–ПОППЕРА  $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$  ( $A^{II} = Ba, Sr$ )

Встановлено границі областей фаз із двошаровою перовскітоподібною структурою в системах типу  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) і  $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$  та визначено необхідні геометричні критерії реалізації представників сімейства сполук Руддлесдена–Поппера загального складу  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$ .

**ВСТУП.** Серед відомих шаруватих оксидних сполук значний інтерес становлять представники сімейства сполук Руддлесдена–Поппера типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , яким притаманний широкий діапазон фізико-хімічних властивостей (надпровідність, значний магнітоопір, сегнетоелектричні властивості, каталітична активність, іонообмінні і діелектричні властивості та ряд інших) [1–3].

На сьогодні встановлено існування та визначено кристалічну структуру ряду сполук сімейства Руддлесдена–Поппера загального складу  $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$  ( $A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Al, Fe, Mn, Co, Sc, In$ ) із двошаровою перовскітоподібною структурою [1–7]. Проте відомості про можливість синтезу змішаних сполук та фаз типу  $A^{II}Ln_2B^{III}_{2-x}B^{*III}_xO_7$ , у двошарових перовскітоподібних блоках яких одночасно знаходяться різнотипні атоми, в літературі відсутні. Особливий інтерес становить одержання змішаних фаз  $A^{II}Ln_2B^{III}_{2-x}B^{*III}_xO_7$  із суттєвою розмірною невідповідністю А- і В-підградек їх шаруваті перовскітоподібної структури (ШПС), оскільки властивості оксидних функціональних матеріалів значною мірою обумовлені деформацією їх кристалічних ґраток.

Мета даної роботи — дослідження можливості і умов ізовалентного заміщення атомів скандію на атоми індію у двошарових скандатах Руддлесдена–Поппера  $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$  ( $A^{II} = Ba, Sr, Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ).

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** Одержання нових скандатоіндатів  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  проводилося шляхом спільної кристалізації (випарювання при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів ацетату барію (нітрату стронцію) та нітратів РЗЕ, скандію й індію з наступною термообробкою одержаного продукту на газовому пальнику для видален-

ня основної маси оксидів азоту. Отриману таким чином шихту запресовували в диски і піддавали послідовному прожарюванню при 870 та 1570 К протягом 2 год при кожній температурі з перетиранням та перепресовкою зразків після першої стадії термообробки. Як вихідні у роботі використані ацетат барію та нітрати РЗЕ, стронцію, скандію і індію марок х.ч. Рентгенографічні дослідження виконані на приладі ДРОН-3 на мідному фільтрованому випромінюванні.

Результати рентгенофазового аналізу одержаних термообробкою спільнозакристалізованих солей зразків валового складу  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  показали утворення в досліджуваних системах як неперервних ( $Ln = La-Nd$ ), так і обмежених ( $Ln = Sm-Gd$ ) рядів фаз із двошаровою перовскітоподібною структурою (таблиця).

Індексування дифрактограм шаруватих фаз  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  показало належність їх кристалічних структур до тетрагональної сингонії. Аналіз систематичних погасань відбиттів на дифрактограмах  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$ , а також належність структур  $BaLn_2Sc_2O_7$  та  $BaLn_2In_2O_7$  до центросиметричної просторової групи  $P4_2/mnm$  [4, 5] дозволив вибрати для шаруваті структури фаз  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  просторову групу  $P4_2/mnm$ .

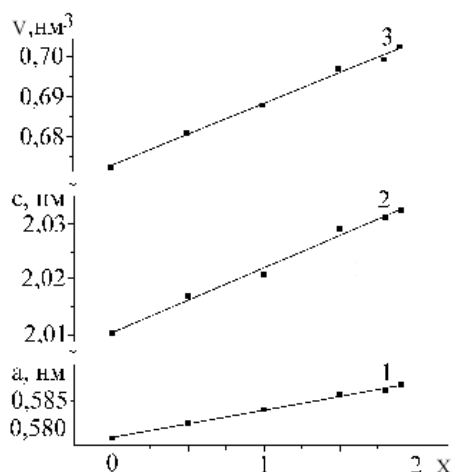
Хід залежностей періодів кристалічної ґратки та об'ємів елементарних комірок двошарових фаз  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  від ступеня заміщення атомів скандію у В-позиції їх шаруваті структури відповідає закону Вегарда (рисунок), що дозволяє розглядати їх як ряди твердих розчинів.

Під час руйнування двошарової ШПС фаз  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = Sm-Gd$ ) відбувається утворення фази типу  $Ln(In,Sc)O_3$  зі структурою ромбічно деформованого перовскіту та фази  $BaLn(In,Sc)O_4$  зі структурою типу  $CaFe_2O_4$ , а кін-

Протяжність рядів двошарових скандатоіндатів Руддлессена–Поппера типу  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  та відповідні значення середніх кристалічних іонних радіусів атомів В-позиції ( $\bar{R}_{B_{IV}}$ ) і співвідношення  $R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}}$  для фаз із ШПС

| Ln                      | Інтервал значень $x$   | $\bar{R}_{B_{IV}}$ , нм                             | $R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}}$                               |
|-------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$ |                        |                                                     |                                                              |
| La                      | $0 \leq x \leq 2$      | $0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} \leq 0.094$           | $1.442 \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} \leq 1.532$         |
| Pr                      | $0 \leq x \leq 2$      | $0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} \leq 0.094$           | $1.403 \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} \leq 1.490$         |
| Nd                      | $0 \leq x \leq 2$      | $0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} \leq 0.094$           | $1.386 \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} \leq 1.472$         |
| Sm                      | $0 \leq x < (1.8-1.9)$ | $0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} < (0.0935-0.0937)$    | $(1.357-1.361) \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} < 1.437$    |
| Eu                      | $0 \leq x < (1.3-1.4)$ | $0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} < (0.0921-0.0924)$    | $(1.364-1.368) \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} < 1.424$    |
| Gd                      | $0 \leq x < (0.6-0.7)$ | $0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} < (0.0902-0.0904)$    | $(1.379-1.382) \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} < 1.409$    |
| $SrLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$ |                        |                                                     |                                                              |
| La                      | $0 \leq x < (0.4-0.5)$ | $0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} \leq (0.0896-0.0899)$ | $(1.508-1.513) \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} \leq 1.532$ |

П р и м і т к и. У дужках — інтервал значень  $x$ , в якому за даними РФА знаходиться межа ізоморфного заміщення; використана система кристалічних іонних радіусів [8].



Залежності періодів  $a$  (1),  $c$  (2) та об'єму  $V$  (3) кристалічної ґратки фаз  $BaSm_2Sc_{2-x}In_xO_7$  із ШПС від складу (значення  $x$ ).

цевими продуктами повного заміщення атомів скандію на атоми індію в двошаровій ШПС  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = Sm-Gd$ ) є, відповідно, ромбічний перовскіт  $LnInO_3$  та  $BaLnInO_4$  (структурний тип  $CaFe_2O_4$ ).

Область існування двошарової ШПС у системі  $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$  (таблиця) виявилася обмеженою і набагато вузькою, ніж в аналогічній барійвмісній системі. Вірогідною причиною цього є геометричний фактор (зменшення відповідності розмірів іона  $Sr^{2+}$  розмірам кубооктаедр

ричних пустот перовскітоподібного блоку при входженні в нього великих іонів  $In^{3+}$ ), який також унеможливило існування двошарових  $Sr$ -вмісних індатів  $SrLn_2In_2O_7$  [7].

При значеннях  $x \geq 0.5$  руйнування двошарової ШПС  $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$  супроводжується появою додаткових неідентифікованих Х-фаз(и), а при більших ступенях заміщення ( $x > 0.7$ ) відбувається повне руйнування міжблочних границь у двовимірній ШПС з утворенням фази на основі  $LaInO_3$  з тривимірною структурою ромбічно деформованого перовскіту.

Величини меж ізоморфного заміщення, інтервали значень середнього кристалічного іонного радіусу атомів В-позиції  $\bar{R}_{B_{VI}}$  та відповідні інтервали співвідношень  $R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{VI}}$  для фаз  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  із ШПС, які наведені в таблиці, визначені за результатами рентгенофазового аналізу. На жаль, уточнити величини меж заміщення із залежностей  $V_{ел.ком} = f(x)$  нам не вдалося внаслідок недостатньо значної зміни величин періодів кристалічної ґратки фаз із ШПС у однофазних областях, тому в таблиці наведено не дискретне значення  $x$ , а інтервал значень  $x$ , в якому знаходиться межа ізоморфного заміщення.

Як показано в роботах [4–6], морфотропний перехід ШПС у рядях двошарових сполук типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  відбувається відповідно на  $BaTb_2Sc_2O_7$ ,  $BaSm_2In_2O_7$  та  $SrDy_2Sc_2O_7$  і однозначно залежить від розмірів атомів РЗЕ. У зв'язку з

цим можна було чекати, що протяжність областей скандатоіндатів  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  також буде в основному визначатися розмірами атомів в їх ШПС.

Дійсно, максимальний ступінь заміщення атомів Sc в обмежених твердих розчинах  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = Sm-Gd$ ) із шаруватою структурою визначається співвідношенням іонних радіусів атома РЗЕ і середнього іонного радіуса атомів В-позиції. Він зменшується з ростом порядкового номера  $Ln$ , а мінімальні значення співвідношення  $R_{LnIX}/\bar{R}_{BIV}$  для шаруватих фаз  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  дуже близькі і лежать в інтервалі 1.36—1.38 (таблиця).

Враховуючи близькість більшості основних характеристик (природа хімічного зв'язку, потенціал іонізації, поляризаційні властивості) атомів РЗЕ, можна припустити, що однією із найбільш вірогідних причин обмеженості твердих розчинів  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = Sm-Gd$ ) є, очевидно, наростаюча зі зменшенням розміру атома РЗЕ та збільшенням вмісту великих атомів індію невідповідність розмірів поліедрів  $LnO_9$  та  $InO_6$ .

Особливості структури типу  $CaFe_2O_4$  ( $AB_2O_4$ ) (наявність тривимірного каркасу утвореного подвійними рутилоподібними ланцюжками з октаедрів  $BO_6$ , в каналах якого розміщені великі іони типу А [9]), а також наявність сполук  $BaLn_2O_4$  ( $Ln = La-Er$ ) зі структурою типу  $CaFe_2O_4$  дають підстави для твердження, що ще однією причиною руйнування ШПС у скандатоіндатах  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  є, очевидно, поступове наближення розміру іона  $Ln^{3+}$  до розмірів іонів  $In^{3+}$  та  $Sc^{3+}$  (для пари  $Sm-In$   $\Delta R = 17\%$ ), у результаті чого стає можливим їх ізоморфна сумісність в оксигенооктаедричних В-позиціях структури типу  $CaFe_2O_4$ . Це заважає утворенню ШПС і приводить до утворення (починаючи з  $Ln = Sm$ ) фаз складу  $BaSm(In,Sc)O_4$  зі структурою типу  $CaFe_2O_4$ .

Більші за  $Sm^{3+}$  іони РЗЕ не можуть знаходитись разом із іонами  $In^{3+}$  та  $Sc^{3+}$  у В-позиціях структури типу  $CaFe_2O_4$ , тому при  $Ln = La, Pr, Nd$  замість фаз  $BaLn(In,Sc)O_4$  ( $AB_2O_4$ ) утворюються неперервні ряди фаз  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  із ШПС, в якій катіони  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  та  $Nd^{3+}$  розміщуються виключно у позиціях типу А (поліедри  $LnO_9$ ).

Отримані в цій роботі дані про положення границь морфотропних переходів у гомологічних рядах двошарових скандатоіндатів Руд-

длесдена–Поппера типу  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  дали змогу вперше визначити необхідні геометричні критерії існування скандатоіндатів  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  із ШПС у вигляді наступних співвідношень:

$$(1.36—1.38) \leq R_{LnIX}/\bar{R}_{BIV} \leq 1.532 \quad (A^{II} = Ba);$$

$$(1.508—1.513) \leq R_{LnIX}/\bar{R}_{BIV} \leq 1.532 \quad (A^{II} = Sr),$$

де  $R_{LnIX}$  — кристалічний іонний радіус атомів типів РЗЕ з координаційним числом 9;  $\bar{R}_{BIV}$  — середній кристалічний іонний радіус атомів скандію та індію в В-позиції ШПС з координаційним числом 6.

Результати наших досліджень вказують на неможливість одержання індивідуальних індатів  $BaLn_2In_2O_7$  при ( $Ln = Sm-Lu$ ), оскільки для них величини співвідношень  $R_{LnIX}/\bar{R}_{BIV}$  менше найменших можливих значень  $R_{LnIX}/\bar{R}_{BIV}$  для  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  (1.36—1.38). Слід відзначити, що наведені вище геометричні критерії існування  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  є необхідними, але недостатніми, оскільки декілька зразків загального складу  $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$ , які їм задовольняють, є неоднотипними.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, у даній роботі вперше визначені умови ізовалентного заміщення атомів скандію на атоми індію у двошарових скандатах Руддлесдена–Поппера типу  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $A^{II} = Sr, Ba, Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ). Встановлені на підставі одержаних даних геометричні критерії існування скандатоіндатів  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  підвищують надійність прогнозування нових сполук і фаз Руддлесдена–Поппера типу  $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$  і представляють безсумнівний інтерес для вирішення задачі цілеспрямованого пошуку та синтезу нових функціональних матеріалів на їх основі.

**РЕЗЮМЕ.** Установлены границы областей фаз с двухслойной перовскитоподобной структурой в системах типа  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) и  $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$  и определены необходимые геометрические критерии реализации представителей семейства соединений Руддлесдена–Поппера общего состава  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$ .

**SUMMARY.** Borders of areas of phases with two-layer perovskite-like structure in the systems type  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) and  $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$  are established and necessary geometrical criteria

of realization of the representatives of Ruddlesden–Popper family compounds with  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  general composition are determined.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chemistry of Materials. -2002. -**14**, № 4. -Р. 1455—1471.
3. Ковба Л.М., Лыкова Л.Н., Герман М., Антипов Е.В. // Журн. общ. химии. -1986. -**56**, № 5. -С. 1006—1014.
4. Тітов Ю. О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Доп. НАН України. -2009. -№ 5. -С. 172—178.
5. Тітов Ю. О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2010. -№ 1. -С. 148—154.
6. Тітов Ю. О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2009. -№ 3. -С. 155—161.
7. Краєвська Я.А. Дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2010.
8. Shannon R.D. // Acta Crystallographica. -1976. -**A32**, № 5. -Р. 751—767.
9. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. -М.: Мир, 1987. -Т. 2. -С. 321—323.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 01.10.2013

А.С.Штонда, С.Н.Лобода, А.Г.Богомоллов

ЗАМЕЩЕНИЕ ТИТАНА ТАНТАЛОМ В СТРУКТУРЕ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 

Исследована возможность замещения титана танталом в структуре  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (ССТО) с использованием твердофазного синтеза в интервале температур 1000—1050 °С. Изучены условия синтеза однофазных образцов. С использованием рентгеновской дифракции и микрорентгеноспектрального анализа доказано соответствие полученного твердого раствора формуле  $\text{Ca}_{1-x/2} \bullet_{x/2} \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ , где  $x$  находится в диапазоне от 0 до 2. Определены закономерности изменения параметров кристаллической решетки и межатомных расстояний от количества введенного тантала. На керамических образцах установлены величины относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_r$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ). Их значения зависят от условий получения и состава материала. Для образцов с  $x$  0.4 и 0.6, спеченных при 1050 °С, величина  $\epsilon_r$  составила 2200,  $\text{tg}\delta = 0.04$ .

**ВВЕДЕНИЕ.**  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (ССТО) является одним из немногих материалов, величина относительной диэлектрической проницаемости которого может достигать порядка  $10^4$  у керамических образцов [1] и  $10^5$  — у монокристаллов [2]. Наличие столь необычных свойств у ССТО вызывает интерес к изучению изоструктурных ему соединений. Позиции кальция, меди и титана ССТО могут быть заняты другими атомами: вместо  $\text{Ca}^{2+}$  —  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , другие редкоземельные элементы; вместо  $\text{Ti}^{4+}$  —  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  [3]. В работах [4, 5] впервые описано соединение состава  $\bullet \text{Cu}_3\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ , имеющее аналогичную ССТО кристаллическую структуру, которое можно представить как продукт замещения 50 % атомов титана на тантал. Вакансия на месте кальция способствует сохранению зарядов при введении иона более высокой степени окисления ( $\text{Ta}^{5+}$  вместо  $\text{Ti}^{4+}$ ). На каждые два атома тантала, замещающих титан, приходится одна вакансия. Осуществляется такая схема замещения:  $1/2\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow 1/2 \bullet^0 + \text{Ta}^{5+}$ .

Можно предположить, что замещение по указанной схеме будет протекать и при меньших степенях замещения. В таком случае следует ожидать образование непрерывного ряда соединений или твердого раствора с общей формулой  $\text{Ca}_{1-x/2} \bullet_{x/2} \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ . При  $x = 2$  его состав будет соответствовать  $\bullet \text{Cu}_3\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ , а при  $x = 0$  — ССТО. О существовании такого твердого раствора какая-либо информация в современной литературе отсутствует. Несколько исследований посвящено изучению модифицированного танта-

лом ССТО с общей формулой  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  в диапазоне  $x$  от 0 до 0.1 [6—8]. Очевидно, что при таком химическом составе не учитывается баланс зарядов. Возможно, с этим связан выбор столь малых диапазонов  $x$  исследуемых составов. Только в одной из работ [8] сообщается о получении однофазных материалов со структурой ССТО при значениях  $x$ , равных 0.02 и 0.04, в других — либо данные о полученном химическом составе не указаны, либо материалы являются многофазными и состав основного продукта определить невозможно.

В данной работе изучены условия синтеза твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x/2} \bullet_{x/2} \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ , закономерности изменения его кристаллической структуры и диэлектрических свойств в зависимости от состава. Это необходимо для установления концентрационных пределов, в которых возможно изменение химического состава ССТО путем замещения титана танталом, и определения, как изменение состава отражается на его диэлектрических свойствах.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Образцы состава  $\text{Ca}_{1-x/2} \bullet_{x/2} \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ , где  $x$  имели значения от 0 до 2 с шагом 0.2, получали обычным твердофазным синтезом. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  с содержанием основного вещества не ниже 99.9 %. После перемешивания при растирании в агатовой ступке из полученной смеси прессовали диски диаметром 12 мм и толщиной 2–4 мм при давлении 90 МПа. Образцы прокаливали при температурах 900, 1000, 1020, 1050 °С

с выдержкой при каждой температуре около 20 ч. Перед каждым прокаливанием процедуру растирания и прессования повторяли.

Рентгеновские дифрактограммы порошков получали при помощи модернизированного дифрактометра ДРОН-2 (излучение —  $\text{CuK}\alpha$ , фильтр — Ni) с электронным управлением и цифровой записью информации. Измерения проводили при комнатной температуре в дискретном режиме в интервале углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $140^\circ$  с шагом  $0.05^\circ$  и выдержкой в каждой точке 3 с. Кристаллические структуры уточняли по методу Ритвельда с использованием пакета программ FullProf Suite. Микрорентгеноспектральный анализ выполняли методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV фирмы JEOL с микроанализатором INCA Penta FETx3 мод. 7574-OXFORD INSTRUMENTS при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для снятия поверхностного заряда на облучаемую поверхность шлифа напыляли слой углерода толщиной не более 100 Å. Микроанализ фаз проводили в точках, используя данные не менее чем по трем измерениям.

Относительную диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon_r$ ) и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) определяли на керамических образцах в виде дисков при помощи цифрового L, C, R-измерителя Е7-8 на частоте 1000 Гц при комнатной температуре. В качестве электродов использовали графит, который наносили на предварительно шлифованную керамику.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Кристаллическая структура ССТО в образцах  $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  почти полностью формируется после прокаливания при  $1000^\circ\text{C}$ . Характерные для этой структуры отражения присутствуют на рентгенограммах при любых значениях  $x$  от 0 до 2 (рис. 1, а). При высоких  $x$  (1.6 и 2) на дифрактограммах также заметны линии, принадлежащие другой структуре, интегральная интенсивность которых относительно линий основной фазы не превышает 2 % (на рисунке их положения отмечены). Повышение температуры прокаливания до  $1020^\circ\text{C}$  ведет к тому, что посторонние линии становятся не отличимыми от фона, и можно говорить о полном протекании взаимодействия с образованием однофазного материала со структурой ССТО (рис. 1, б). По-

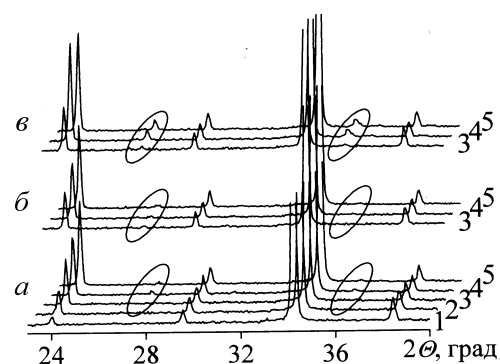


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов  $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ , где  $x = 0.4$  (1); 0.8 (2); 1.2 (3); 1.6 (4) и 2.0 (5), прокаленных при  $1000^\circ\text{C}$  (а),  $1020^\circ\text{C}$  (б) и  $1050^\circ\text{C}$  (в).

следующее прокаливании при  $1050^\circ\text{C}$  инициирует обратный процесс, снова появляются линии второй фазы, интенсивность которых уже выше и достигает 5 % (рис. 1, в). Положение линий примесной фазы соответствует структуре типа рутила  $\text{TiO}_2$  (JCPDS# 21-1276), но увеличенные параметры решетки (смещение отражений в сторону меньших углов) свидетельствует о несколько ином составе примеси. Вполне возможно, что это твердый раствор замещения, в котором кроме титана присутствуют другие катионы изучаемой системы. Похожая фаза наблюдалась нами в системе  $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  [9].

Химический состав фазы со структурой ССТО в образцах, полученных при  $1020^\circ\text{C}$ , установлен методом микрорентгеноспектрального анализа, а также рассчитан на основе величин заселенностей кристаллографических позиций, найденных в результате уточнения структуры методом Ритвельда (табл. 1). Состав полученных материалов, определенный двумя независимыми методами, соответствует ожидаемому согласно формуле  $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ .

Кристаллическая структура ССТО хоть и является кубической, но существенно отличается от более простых перовскитов с кубической ячейкой типа  $\text{BaTiO}_3$  [10]. Октаэдры  $\text{TiO}_6$  в ССТО размещены под наклоном, образуя угол  $\text{Ti-O-Ti}$ , равный приблизительно  $141^\circ$ . Такая конфигурация позволяет наиболее выгодно разместить как малые ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , с образованием квадратной координации с атомами кислорода, так и крупные  $\text{Ca}^{2+}$  с координатным числом 12. В тве-

Т а б л и ц а 1

Относительное содержание (%) основных элементов в  $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  (в скобках — стандартное отклонение последнего знака)

| Способ определения | Ca     | Cu      | Ti      | Ta      |
|--------------------|--------|---------|---------|---------|
| $x = 1.2$          |        |         |         |         |
| По формуле         | 5.4    | 40.6    | 37.8    | 16.2    |
| По заселенностям   | 6.6(2) | 39.5(7) | 37.7(4) | 16.2(4) |
| Из микроанализа    | 5.0(5) | 41(1)   | 36.2(9) | 18(1)   |
| $x = 1.6$          |        |         |         |         |
| По формуле         | 2.8    | 41.7    | 33.3    | 22.2    |
| По заселенностям   | 3.4(2) | 41.4(7) | 31.8(7) | 23.5(7) |
| Из микроанализа    | 2.7(4) | 42(3)   | 32(3)   | 23(2)   |
| $x = 2.0$          |        |         |         |         |
| По формуле         | 0      | 42.8    | 28.6    | 28.6    |
| По заселенностям   | 0.9(2) | 41.5(8) | 29.5(9) | 28.1(9) |
| Из микроанализа    | 0.0(2) | 43(3)   | 28(2)   | 29(2)   |

Т а б л и ц а 2

Диэлектрические свойства керамики  $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$

| $x$ | $\epsilon_r$ | $\text{tg}\delta$ | $T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$ |
|-----|--------------|-------------------|-----------------------------------|
| 0   | 20000        | 0.16              | 1050                              |
| 0.2 | 1700         | 0.08              | 1050                              |
| 0.4 | 2200         | 0.04              | 1050                              |
| 0.6 | 2200         | 0.04              | 1050                              |
| 1.2 | 1200         | 0.11              | 1020                              |
| 1.6 | 1600         | 0.14              | 1020                              |
| 2.0 | 1100         | 0.23              | 1020                              |

рдом растворе  $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  позиции титана частично занимает тантал, а на местах кальция образуются вакансии. При этом структура ССТО сохраняется, а размеры кристаллической решетки увеличиваются с ростом содержания тантала от 7.391 Å для чистого ССТО до 7.442 Å для  $\bullet \text{Cu}_3\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  (рис. 2). Линейный характер этой зависимости может свидетельствовать о протекании единой схемы замещения при любых значениях  $x$  от 0 до 2.

Подтверждением схемы замещения могут быть изменения межатомных расстояний, которые так же, как и параметры решетки, линейно изменяются с изменением  $x$  (рис. 3). При образо-

вании вакансий в положении кальция средняя величина расстояния Ca–O увеличивается. Это изменение наиболее сильное, так как оно обусловлено отталкиванием одноименно заряженных ионов кислорода, расположенных вокруг вакансий, появляющихся на местах катионов кальция. В меньшей степени растет среднее межатомное расстояние Ti(Ta)–O, поскольку его рост обеспечивается только лишь более крупными ионами тантала (радиус  $\text{Ti}^{4+}$  — 0.605 Å,  $\text{Ta}^{5+}$  — 0.64 Å [11]). Вполне логично, что межатомное расстояние Cu–O при этом остается почти без изменений, потому что окружение меди и, по-видимому, ее степень окисления, не меняются с изменением состава раствора.

Свойства полученных керамических образцов, такие как относительная диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_r$ ) и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ), сильно зависят от состава и условий синтеза. В табл. 2 приведены наиболее высокие значения  $\epsilon_r$  и условия, при которых они были получены. При более высокой температуре прокаливания (1050 °C) в диапазоне составов с  $x$  от 0 до 0.6 достигаются самые большие вели-

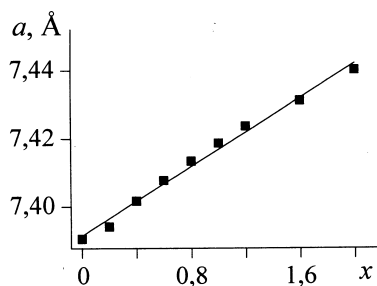


Рис. 2. Зависимость параметра  $a$  элементарной ячейки от состава твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ .

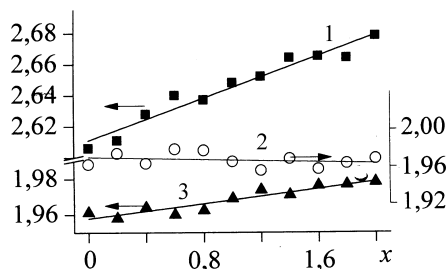


Рис. 3. Зависимость межатомных расстояний, Å: 1 — Ca–O; 2 — Cu–O; 3 — Ti(Ta)–O от состава твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ .

чины  $\epsilon_r$ . При увеличении  $x$  выше 0.6 при этой же температуре, как упоминалось ранее, происходит разложение материала, в нем возникает вторая примесная фаза и соответственно ухудшаются диэлектрические свойства (удельное сопротивление падает до 5—10 Ом·м). Поэтому более высокие значения  $\epsilon_r$  при  $x$  от 1.2 до 2 имеет керамика, спеченная при 1020 °C. В общем случае при введении атомов тантала в состав материала наблюдается существенное снижение величины  $\epsilon_r$ . Также наблюдается и снижение  $\text{tg}\delta$ , значения которого минимальны при  $x$  0.4 и 0.6.

**ВЫВОДЫ.** Между  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  и  $\bullet\text{Cu}_3\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  существует непрерывный ряд твердых растворов состава  $\text{Ca}_{1-x/2}\bullet_{x/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ , в котором  $x$  изменяется от 0 до 2. Образование твердого раствора протекает по схеме, согласно которой на каждые два замещенных танталом атомов титана образуется одна вакансия в положении кальция. Высокая температура спекания (1050 °C) ведет к частичному разложению составов с величиной  $x$  выше 0.6 и ухудшению диэлектрических свойств. Значение  $\epsilon_r$  при замещении титана танталом резко падает, но также снижаются и потери  $\text{tg}\delta$ . Лучшие свойства имеют материалы с величиной  $x$  0.4 и 0.6, у которых  $\epsilon_r = 2200$ ,  $\text{tg}\delta = 0.04$ .

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено можливість заміщення титану на тантал у структурі  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) при твердофазному синтезі в інтервалі температур 1000—1050 °C. Вивчено умови синтезу однофазних зразків. Спираючись на дані рентгенівської дифракції та мікrorентгеноспектрального аналізу, доведено відповідність отриманого твердого розчину формулі  $\text{Ca}_{1-x/2}\bullet_{x/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ , де  $x$  знаходиться у діапазоні від 0 до 2. Визначено закономірності зміни параметрів кристалічних ґраток та міжатомних відстаней від кількості введенного танталу. На керамічних зразках встановлено величини відносної діелектричної проникності ( $\epsilon_r$ ) і тангенсу кута діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta$ ). Їх значення залежать від умов отримання та хі-

мічного складу. Для зразків з  $x$  0.4 і 0.6, спечених при 1050 °C, величина  $\epsilon_r$  складає 2200,  $\text{tg}\delta = 0.04$ .

**SUMMARY.** The possibility of titanium for tantalum substitution in the structure of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) using solid-phase synthesis in the temperature range 1000—1050 °C was studied. Sintering conditions of single phase samples were determined. The compliance of the solid solution to the formula  $\text{Ca}_{1-x/2}\bullet_{x/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  ( $x$  ranging from 0 to 2) was proved using data from X-ray diffraction and electron microprobe analysis. The regularities of changes in the lattice parameters and atomic distances with the amount of tantalum were defined. The values of the relative dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and dielectric loss tangent ( $\text{tg}\delta$ ) were determined on the ceramic samples. Values of  $\epsilon_r$  and  $\text{tg}\delta$  depend from synthesis conditions and chemical composition.  $\epsilon_r$  is 2200 and  $\text{tg}\delta$  is 0.04 for sintered at 1050 °C samples with  $x$  0.04 and 0.06.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Subramanian M.A., Li D., Duan N. et al. // J. Solid State Chem. -2000. -151, № 2. -P. 323—325.
2. Homes C.C., Vogt T., Shapiro S.M. et al. // Science. -2001. -293, № 5530. -P. 673—676.
3. Subramanian M.A., Sleight A.W. // Solid State Sci. -2002. -4, № 3. -P. 347—351.
4. Bochu B., Deschizeaux M.N., Joubert J.C. et al. // J. Solid State Chem. -1979. -29, № 2. -P. 291—298.
5. Propach V. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1977. -435, № 1. -P. 161—171.
6. Chung S.-Y., Choi J.-H., Choi J.-K. // Appl. Phys. Lett. -2007. -91, № 9. -P. 091912—1—3.
7. Rai A.K., Singh N.K., Acharya S.K. et al. // Mater. Sci. Eng. B. -2012. -177, № 14. -P. 1213—1218.
8. Thongbai P., Juntarat J., Yamwong T., Maensiri S. // J. Eur. Ceram. Soc. -2012. -32, № 10. -P. 2423—2430.
9. Шмонда А.С., Кормовицкий С.О., Лобода С.Н. и др. // Вісн. ДонНУ. Сер. А: Природничі науки. -2012. -№ 2. -С. 148—151.
10. West A.R., Adams T.B., Morrison F.D., Sinclair D.C. // J. Eur. Ceram. Soc. -2004. -24, № 6. -P. 1439—1448.
11. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. -1976. -32, № 5. -P. 751—767.

Ю.А.Дмитренко, А.В.Мамченко

**ОБОСНОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ САПОНИТА СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ  
ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ДЕСОРБЦИИ В ЖИДКУЮ ФАЗУ КАТИОНОВ**

Исследовано влияние обработки сапонита соляной кислотой на его кислотно-основные и сорбционные свойства. Сопоставлены изотермы сорбции фторид-ионов и соляной кислоты на исходном и модифицированном сапонитах. Доказано, что модификация сапонита соляной кислотой повышает эффективность извлечения фторид-ионов из очищаемой воды и снижает ее загрязнение десорбируемыми из материала катионами.

**ВВЕДЕНИЕ.** В работе [1] установлено, что эффективный и недорогой процесс обесфторивания воды, используемой для питьевого водоснабжения, можно осуществлять с помощью природного глинистого сорбента — сапонита. На сорбцию фторид-ионов сапонитом существенно влияет рН внешнего раствора и в меньшей степени — его солесодержание. Сорбция фторид-ионов снижается с повышением рН равновесного раствора и возрастает с его понижением [1]. Такой эффект можно использовать при очистке воды от фторид-ионов. С другой стороны, данные, полученные в работах [2, 3], свидетельствуют о том, что при взаимодействии с кислотами из сапонита могут десорбироваться ионы, которые загрязняют очищаемую воду при ее обесфторивании. Сведения о десорбции катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  из сапонита при различной кислотности равновесного раствора позволяют определить количество кислоты, которое необходимо затратить для достижения заданного значения рН равновесного раствора, обеспечивающего эффективную сорбцию фторид-ионов и гарантирующее отсутствие разрушения основного каркаса сорбента.

Было доказано [2, 3], что основной каркас материала устойчив при рН контактирующей с ним водной среды  $>3.4$ . В интервале рН 3.4–8.3 в жидкую фазу в значительных количествах десорбируются только катионы жесткости, причем их концентрации в жидкой фазе при низких значениях рН превышают ПДК этих катионов в питьевой воде [2, 3]. Десорбция катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  незначительна вследствие их малого содержания в обменном комплексе сапонита. С другой стороны, понижение рН равновесной фазы

приводит к возрастанию сорбции сапонитом фторид-ионов [1]. Эти эффекты позволяют предположить, что при предварительной обработке сапонита кислотой в дозах, гарантирующих отсутствие разрушения основного скелета материала, в жидкую фазу может быть вытеснена часть двухзарядных катионов, а сорбент частично перейдет в  $\text{H}^+$ -форму, что обеспечит улучшение очистки воды от фторид-ионов и снижение ее вторичного загрязнения двухзарядными катионами.

Для проверки такого предположения исследовали влияние обработки сапонита соляной кислотой в условиях, гарантирующих сохранность структуры сорбента, на его кислотно-основные и сорбционные свойства.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В качестве объекта исследования выбрали сапонит Варваровского месторождения Хмельницкой области (Украина). Природный глинистый минерал модифицировали обработкой 1%-м раствором соляной кислоты. Для этого навеску сапонита в стеклянной колбе заливали раствором соляной кислоты. Полученную смесь периодически перемешивали в течение 2 сут.

Количество раствора соляной кислоты выбирали, руководствуясь следующими соображениями. Во-первых, необходимо, чтобы кислота полностью прореагировала с сапонитом. Во-вторых, обработанный кислотой сапонит не должен подкислять равновесную жидкую фазу до значений  $\text{pH} < 4$ , что соответствует требованиям [4–7]. Информация для расчетов приведена в работах [1–3].

Обработанный соляной кислотой сапонит отмывали от образовавшихся солей дистиллированной водой до отсутствия реакции на хлорид-ионы, а затем сушили на воздухе до постоянного

веса и хранили в колбе с притертой пробкой.

Методики измерений удельной сорбции фторид-ионов ( $E_F$ ), полной обменной емкости (далее ПОЕ) по фторид-ионам ( $E_{OF}$ ), сорбции соляной кислоты ( $E_{HCl}$ ), гидроксида натрия ( $E_{NaOH}$ ) и десорбции катионов ( $C_{кат}$ ) в равновесную жидкую фазу с применением модифицированного сапонита были те же, что и на исходной руде [1–3].

Для того чтобы определить, какие компоненты и в каком количестве содержат природный и модифицированный соляной кислотой сапониты, которые при обесфторивании могут десорбироваться в воду, дополнительно загрязняя ее, были изучены химические составы каждого из образцов методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) без использования эталонов с помощью мультиэлементного экспресс-анализатора Expert 3L.

Расход гелия составлял 30–45 см<sup>3</sup>/мин при давлении 50.66–116.52 кПа, температуре 15–20 °С и влажности воздуха не более 80 %. Образцы помещали в измерительную камеру и анализировали в течение 5–10 мин. С применением встроенной в систему прибора компьютерной программы рассчитаны составы образцов сапонита, которые выводились в виде таблицы обнаруженных в образце элементов и их массовых концентраций. Элементные составы исследуемых сапонитов и рассчитанные значения содержания оксидов в молях на 100 г образцов представлены в табл. 1.

Полную обменную емкость и ее распределение по катионам исходной руды сапонита определяли следующим образом. Навеску образца минерала массой  $\approx 3$  г, взвешенную с точностью до 0.001 г, 8-кратно обрабатывали 1 М раствором  $NH_4Cl$ . Равновесные растворы после обработки сапонита отделяли декантацией с центрифугированием и собирали в мерную колбу емкостью 1 дм<sup>3</sup>. Объем раствора в мерной колбе доводили до 1 дм<sup>3</sup> и анализировали на содержание ионов

Т а б л и ц а 1

**Химические составы исходного и модифицированного соляной кислотой сапонитов**

| Элемент          | Массовая доля, % | Оксид                          | Массовая доля, % | Элемент                  | Массовая доля, % | Оксид                          | Массовая доля, % |
|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| Исходный сапонит |                  |                                |                  | Модифицированный сапонит |                  |                                |                  |
| Na               | 1.111            | Na <sub>2</sub> O              | 1.497            | Na                       | 0.749            | Na <sub>2</sub> O              | 1.019            |
| Ca               | 1.183            | CaO                            | 1.655            | Ca                       | 0.653            | CaO                            | 0.913            |
| Mg               | 14.742           | MgO                            | 24.445           | Mg                       | 12.670           | MgO                            | 21.009           |
| Al               | 7.420            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.011           | Al                       | 7.420            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.011           |
| Fe               | 9.799            | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12.606           | Fe                       | 9.863            | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12.700           |
| Si               | 22.940           | SiO <sub>2</sub>               | 43.155           | Si                       | 22.863           | SiO <sub>2</sub>               | 42.959           |
| K                | 0.589            | K <sub>2</sub> O               | 0.712            | K                        | 0.534            | K <sub>2</sub> O               | 0.644            |
| Ti               | 0.905            | TiO <sub>2</sub>               | 1.510            | Ti                       | 1.055            | TiO <sub>2</sub>               | 1.760            |
| Mn               | 0.154            | MnO <sub>2</sub>               | 0.243            | Mn                       | 0.139            | MnO <sub>2</sub>               | 0.220            |

Т а б л и ц а 2

**Величины ПОЕ\* и ее распределение по катионам исходного и модифицированного соляной кислотой сапонитов**

| Обменный катион  | Исходный сапонит | Модифицированный сапонит |
|------------------|------------------|--------------------------|
| Na <sup>+</sup>  | 0.014            | 0.004                    |
| K <sup>+</sup>   | 0.002            | 0.004                    |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.397            | 0.228                    |
| Mg <sup>2+</sup> | 0.330            | 0.310                    |
| Сумма            | 0.740            | 0.610                    |

\* В моль/кг воздушно-сухого образца.

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> методом атомно-абсорбционного анализа с помощью спектрофотометра AAS-1N (Германия) [6] (табл. 2).

Методика определения катионообменной емкости и химического состава модифицированного соляной кислотой сапонита была той же, что для исходной руды.

Для определения гигроскопичности образцов природного и модифицированного соляной кислотой сапонитов определяли их влажность [9]. Для этого взвешивали 4 навески каждого из образцов массой 3 г, с точностью до 0.001 г. Навески образцов помещали в сушильный шкаф и дегидратировали при температуре 105 °С, обе-

спечивая удаление воды, адсорбированной на внешней поверхности первичных частиц сапонита, а также сконденсировавшейся в зазорах между микрочастицами руды. Навески сапонита высушивали в течение 4 ч, последующие высушивания осуществляли в течение 2 ч. После каждого этапа высушивания сапонит в бюксах охлаждали в эксикаторе с хлористым кальцием до температуры помещения и взвешивали. Высушивание проводили до постоянной массы образца с бюксом.

Влажность образцов природного и модифицированного соляной кислотой сапонитов  $w$ , % (в пересчете на высушенный образец сапонита) вычисляли по формуле:

$$w = 100(m_1 - m_2)/(m_2 - m_0), \quad (1)$$

где  $m_0$  — масса пустого бюкса с крышкой, г;  $m_1$  — масса образца с бюксом и крышкой до высушивания, г;  $m_2$  — масса высушенного образца с бюксом и крышкой, г.

Влажность образцов представлена в табл. 3.

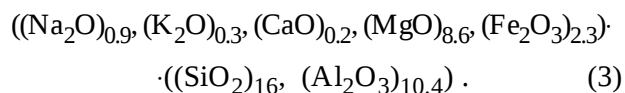
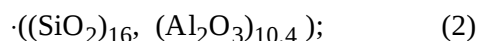
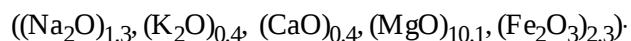
Т а б л и ц а 3

**Влажность ( $w$ , %) исходного и модифицированного 15 %-й соляной кислотой сапонитов**

| Образец | Исходный сапонит                                  | Модифицированный сапонит                          |
|---------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1       | 8.429                                             | 8.672                                             |
| 2       | 8.480                                             | 8.319                                             |
| 3       | 8.587                                             | 8.450                                             |
| 4       | 8.752                                             | 8.434                                             |
|         | $n_c=8.54$ ; $Sn=0.14$<br>$n=4$ ; $\Delta n=0.14$ | $n_c=8.50$ ; $Sn=0.15$<br>$n=4$ ; $\Delta n=0.15$ |

П р и м е ч а н и е.  $n_c$  — среднее значение;  $Sn$  — стандартное отклонение;  $n$  — количество образцов;  $\Delta n$  — доверительный интервал.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** В табл. 1 сопоставлены данные химических составов исходного и модифицированного соляной кислотой сапонитов. Согласно полученным данным, брутто-формулы природного и модифицированного соляной кислотой сапонитов могут быть представлены в виде:



Анализ полученных результатов (табл. 1) свидетельствует о том, что сапонит, обработанный 1 %-й соляной кислотой, отличается по составу от исходного сапонита. Содержание обменных катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  после модификации сапонита соляной кислотой значительно уменьшилось (на 41, 25, 50 и 8.5 % соответственно).

Эффект снижения катионообменной емкости положителен, так как обесфторивание воды сапонитом, обработанным кислотой, решает две задачи: при очистке воды от фторид-ионов уменьшается количество десорбирующихся из сорбента обменных катионов, которые могут вторично загрязнять очищаемую воду; значения pH при обесфторивании смещаются в более кислую область, что повышает эффективность извлечения фторид-ионов из очищаемой воды.

В табл. 2 представлены полные обменные емкости и их распределение по катионам исходного и модифицированного сапонитов, полученные вытеснением раствором хлорида аммония. Катионообменные емкости исходного и модифицированного сапонитов составляют 0.74 и 0.61 (моль/кг воздушно-сухого образца) соответственно.

Анализ полученных данных (табл. 1, 2) свидетельствует об эффективности обработки природного глинистого минерала соляной кислотой, что существенно повышает перспективность применения этого сорбента для обесфторивания природных вод. Это подтверждают данные, представленные на рис. 1–5.

На рис. 1 сопоставлены изотермы сорбции фторид-ионов на исходном и модифицированном сапонитах. Как и ожидалось, экспериментальные точки на модифицированном сапоните сместились в кислую область pH внешнего раствора (кривая 2), что привело к возрастанию сорбции фторид-ионов.

Численные величины полных обменных емкостей ( $E_{\text{OF}}$ ) исходного и модифицированного соляной кислотой сапонитов по группам, проявляющим повышенную селективность к фторид-ионам (0.027 и 0.039 моль/кг соответственно)

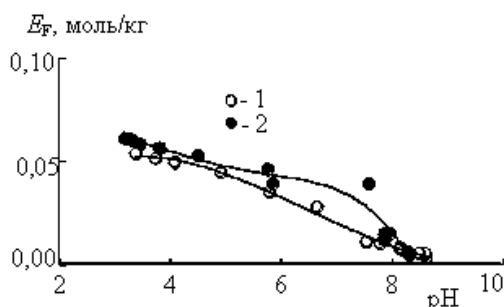


Рис. 1. Зависимости удельных величин сорбции фторид-ионов исходным (1) и модифицированным (2) сапонитами от значений pH равновесного раствора в присутствии солевого фона — хлорида натрия (10 моль/м<sup>3</sup>).

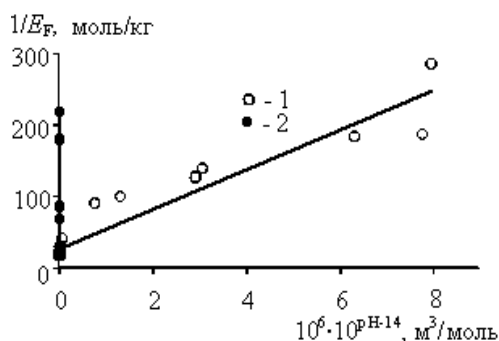


Рис. 2. Изотермы сорбции фторид-ионов исходным (1) и модифицированным (2) сапонитами в координатах линейной формы уравнения (4).

(рис. 2) и значения константы равновесия (\$1.2 \cdot 10^{-6}\$ и \$5.7 \cdot 10^{-5}\$ соответственно) получены из линейной зависимости, построенной в координатах уравнения [1]:

$$\frac{1}{E_F} = \frac{1}{KE_{OF}} \cdot \frac{10^{pH-14}}{\alpha_{F^-}} + \frac{1}{E_{OF}}, \quad (4)$$

где  $K$  — константа равновесия;  $\alpha_F$  — активность фторид-ионов в равновесных растворах, моль/м<sup>3</sup>.

Таким образом, обработка сапонита даже небольшим количеством соляной кислоты приводит к возрастанию сорбции фторид-ионов, то есть к значимому для практики очистки воды эффекту.

На рис. 3 представлены изотермы сорбции соляной кислоты (зависимости  $E_{HCl}$  от pH) и гидроксида натрия (зависимости  $E_{NaOH}$  от pH). Изотермы сорбции соляной кислоты и щелочи ис-

ходным (кривая 1) и модифицированным соляной кислотой (кривая 2) сапонитами по форме идентичны, однако изотерма сорбции на модифицированном образце смещена в кислую область по всему интервалу изменения значений pH (рис. 3). Наибольшее смещение по значениям pH наблюдаются в области нейтральных сред, особенно при контакте сапонита с чистой водой (без добавления кислоты и щелочи). При этих условиях кривая 2 смещается в кислую область на 0.81 ед. pH (pH равновесного раствора, контактировавшего с исходным сапонитом, составил 6.65, а с модифицированным сапонитом — 5.84). Такой эффект коррелирует с существенным улучшением сорбции фторид-ионов при обработке сапонита соляной кислотой в области pH, характерной для питьевой воды (6.0–9.0 [4]) (рис. 1). Это можно объяснить повышением анионообменной емкости сапонита при обработке кислотой с 0.027 до 0.039 моль/кг.

Из литературных данных известно, что катионы железа и алюминия входят в структуру сапонита [10–12]. В работах [2, 3] доказано, что катионы железа и алюминия десорбируются в равновесную жидкую фазу при pH равновесного раствора < 3.4, поскольку в этой области начинает разрушаться структура минерала. Так как исследуемую руду сапонита модифицировали обработкой 1 %-й соляной кислоты в количестве, которое обеспечивает отсутствие разрушения основного каркаса сорбента, изотермы десорбции катионов железа и алюминия из исходного и модифицированного сапонитов совпадают (рис. 4).

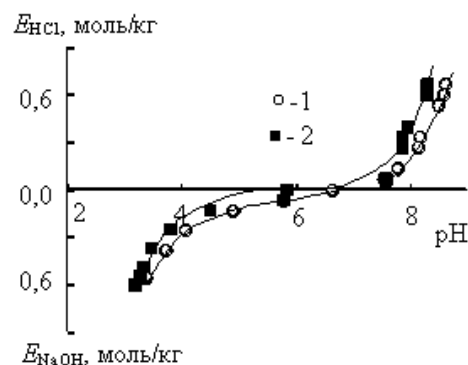


Рис. 3. Зависимости сорбции соляной кислоты и гидроксида натрия исходным (1) и модифицированным (2) сапонитами от pH равновесного раствора в присутствии солевого фона — хлорида натрия (10 моль/м<sup>3</sup>).

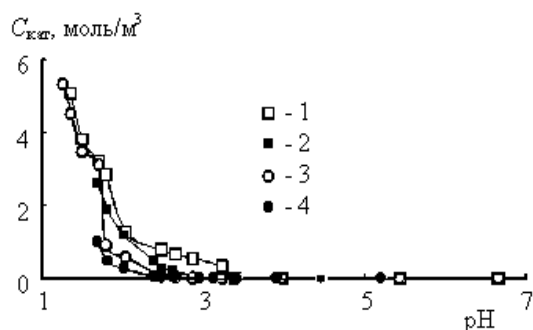


Рис. 4. Зависимости десорбции катионов  $\text{Al}^{3+}$  (1, 2) и  $\text{Fe}^{n+}$  (3, 4) из исходного (1, 3) и модифицированного (2, 4) сапонитов от pH равновесного раствора в присутствии солевого фона — хлорида натрия (10 моль/м<sup>3</sup>).

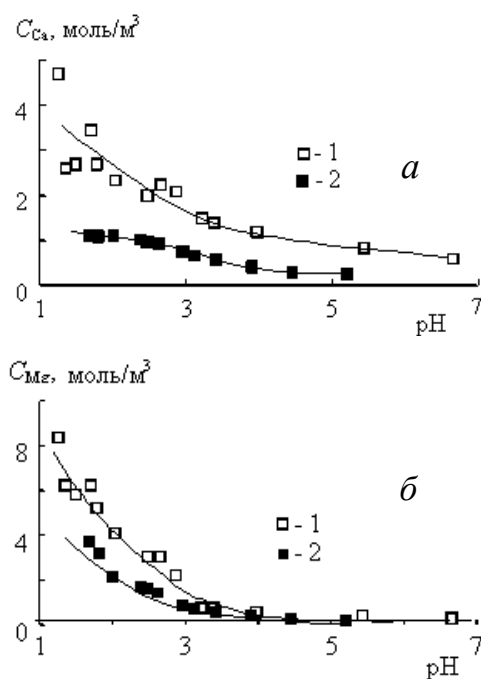


Рис. 5. Зависимости десорбции катионов  $\text{Ca}^{2+}$  (а) и  $\text{Mg}^{2+}$  (б) из исходного (1) и модифицированного (2) сапонитов от pH равновесного раствора в присутствии солевого фона — хлорида натрия (10 моль/м<sup>3</sup>).

Обработка сапонита 1 %-й соляной кислотой привела к положительному эффекту в отношении десорбции катионов кальция и магния. Как следует из рис. 5, а, модифицирование сапонита соляной кислотой приводит к существенному снижению концентраций катионов кальция в равновесных растворах. Такой эффект обуслов-

лен тем, что катионы кальция находятся в катионообменном комплексе руды сапонита [10–12]. Поэтому предварительная обработка минерала соляной кислотой легко вытесняет из него часть катионов кальция в равновесную жидкую фазу.

Катионы магния входят в обменный комплекс, но их количество, в отличие от катионов кальция, преобладает в октаэдрической сетке сапонита [10–12]. Поэтому в интервале pH, гарантирующем отсутствие разрушения основного каркаса сапонита ( $\text{pH} > 3.4$ ), десорбция соляной кислотой катионов кальция превышает десорбцию катионов магния (рис. 5).

В интервале  $\text{pH} < 3.4$  происходит резкое увеличение десорбции катионов магния в равновесные растворы из природной руды сапонита (кривая 1) (рис. 5, б). Модификация сапонита снижает выделение из него катионов магния в этой области (кривая 2).

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, предварительная обработка сапонита соляной кислотой имеет практическое значение, поскольку позволяет регулировать жесткость очищенной воды, подерживая значение этого показателя в регламентированных нормативными документами пределах. Обработка сапонита соляной кислотой, смещая pH равновесных растворов в кислую область, позволяет достичь значительного увеличения сорбционной емкости материала в отношении фторид-ионов, что является важным преимуществом модифицированного сапонита по сравнению с природным.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено вплив обробки сапоніту соляною кислотою на його кислотно-основні та сорбційні властивості. Співставлені ізотерми сорбції фторид-іонів та соляної кислоти на вихідному та модифікованому сапонітах. Доведено, що модифікація сапоніту соляною кислотою підвищує ефективність вилучення фторид-іонів з води та знижує її забруднення катіонами, що десорбуються із матеріалу.

**SUMMARY.** The influence of processing saponite by hydrochloric acid on its acid-base and sorption properties was studied. The isotherm of sorption of fluoride ions and hydrochloric acid on original and modified saponite were compared. It was proved that modification of saponite with hydrochloric acid increases efficiency of extraction of fluoride ions from purified water and reduces its pollution with the desorbed from the material cations.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dmitrenko Y.A., Mamchenko A.V.* // J. Water Chem. and Technol. -2012. -**34**, № 6. -Р. 271—276.
2. *Dmitrenko Y.A., Mamchenko A.V.* // Ibid. -2013. -**35**, № 1. -Р. 15—22.
3. *Дмитренко Ю.А., Мамченко А.В.* // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 9. -С. 20—24.
4. *ГОСТ 2874-82.* Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. -М.: Госстандарт СССР, 1982.
5. *Goncharuk V.V.* // J. Water Chem. and Technol. -2007. -**29**, № 4. -Р. 463—512.
6. *СанПиН 2.1.4.1074-01.* Питьевая вода. -М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.
7. *ДСТУ 4808-2007.* Джерела централізованого питного постачання. Гігієнічні вимоги щодо якості води і правила вибору. -Київ: Держспоживстандарт України, 2007.
8. *Хавезов И., Цалиев Д.* // Атомно-абсорбционный анализ. -Л.: Химия, 1983.
9. *ГОСТ 5180-84.* Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. -М.: Госстандарт ССР, 1985.
10. *Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E.* // J. Water Chem. and Technol. -2003. -**25**, № 2. -Р. 36—52.
11. *Polyakov V.E., Tarasevich Yu.I.* // Ibid. -2012. -**34**, № 1. -Р. 11—17.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 15.10.2013

**О.С.Чернышева**

## **ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ**

Определены константы диссоциации 2,4-динитрофенильных производных  $\alpha$ -аминокислот и сопоставлены с протолитическими свойствами соответствующих  $\alpha$ -аминокислот в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия. Выявлен эффект мицеллярной среды на значения показателей констант диссоциации 2,4-динитрофенильных производных  $\alpha$ -аминокислот.

**ВВЕДЕНИЕ.** В последние годы широкое распространение получили методы разделения и концентрирования, основанные на использовании растворов лиофильных наноразмерных агрегатов поверхностно-активных веществ, например, мицеллярная хроматография, мицеллярная экстракция, мицеллярная электрокинетическая хроматография [1—4]. В связи с этим представляется актуальной задача изучения физико-химических свойств аналитов в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ). Мицеллярные растворы ПАВ давно признаны биомиметиками клеточных мембран, и поэтому являются наиболее подходящей средой для исследования свойств биологически активных веществ, например, таких как аминокислоты, пептиды, протеины и т.д.

С другой стороны, при разработке методик аминокислотного анализа, который необходим при контроле качества лекарственных препаратов на основе пептидов и протеинов, при регистрации атипичных аминокислот, контроле пептидного синтеза, выявлении биомаркеров различных заболеваний и т.д. [5—11], применяют пред- или послеколоночную дериватизацию аминокислот, чтобы избежать ряда трудностей, связанных с их определением [12]. Наиболее известным и часто используемым реагентом для дериватизации аминокислот является динитрофторбензол (ДНФБ) — реагент Сангера [13–16]. Свойства 2,4-динитрофенильных производных аминокислот изучены недостаточно. До недавнего времени было известно, что под действием солнечного света они разлагаются, а значения констант диссоциации некоторых производных приводились лишь приблизительные [17—19].

В нашей предыдущей работе [12] исследова-

ны протолитические свойства 2,4-динитрофенильных производных глицина, лейцина, треонина, валина и цистеина. Цель настоящей работы — исследовать протолитические свойства 2,4-динитрофенильных производных аланина, пролина, аспарагина и сравнить их с протолитическими свойствами соответствующих аминокислот в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия (ДСН), а также выявить эффект влияния мицеллярной среды на значения показателей констант диссоциации 2,4-динитрофенильных производных аминокислот.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Использовали 2,4-ДНФ-производные протеиногенных аминокислот квалификации ч. из “Набора 2,4-динитрофенильных производных” (Химреактив-комплект), додецилсульфат натрия с массовой долей основного вещества 97 % (Appli Chem), дополнительно очищенный перекристаллизацией из изопропилового спирта [20]. Растворы NaOH, свободные от карбонатов, готовили по известной методике из насыщенного раствора NaOH [21] и стандартизовали по навескам адипиновой кислоты с индикатором фенолфталеином. Для приготовления растворов применяли свободную от карбонатов бидистиллированную воду (удельная электропроводность  $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

Потенциометрические измерения выполняли по компенсационной схеме (потенциометр Р 307, рНметр рН121 как нуль-инструмент). Потенциометрическая ячейка состояла из стеклянного электрода ЭСЛ6307 и полуэлемента сравнения ЭВЛ1М3. При потенциометрических исследованиях в мицеллярных растворах во избежание образования малорастворимого додецилсульфата калия между исследуемым раствором и раствором сравнения помещали дополнитель-

ный солевой мостик, заполненный раствором 1 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в агар-агаровом геле. Все потенциометрические исследования выполнены при температуре  $25.0 \pm 0.1$  °С. Стандартное отклонение измерений э.д.с. составляло 0.2 мВ.

Методом потенциометрического титрования в мицеллярных растворах 0.10 М ДСН определяли константы диссоциации по карбоксильной группе 2,4-ДНФ-аминокислот. В мицеллярных растворах ионная сила создавалась 0.10 М ДСН.

Концентрация 2,4-ДНФ-аминокислот в титруемом растворе составляла  $2.0 \cdot 10^{-3}$  М. В качестве титранта использовали растворы гидроксида натрия с точно известной концентрацией, содержащие добавки поддерживающего ионную силу ДСН. Объем титруемого раствора равнялся 20 мл. Кривая титрования состояла из 25 точек; для расчетов использовали данные, соответствующие степени оттитрованности исследуемого вещества от 20 до 80 %. Диапазон изменения рН в процессе титрования составлял от 3.8 до 8.6. Градуировку рН-метрической ячейки выполняли по стандартным буферным растворам с рН 1.68, 6.86 и 9.18 до и после титрования; при этом градуировочные параметры оказывались практически неизменными.

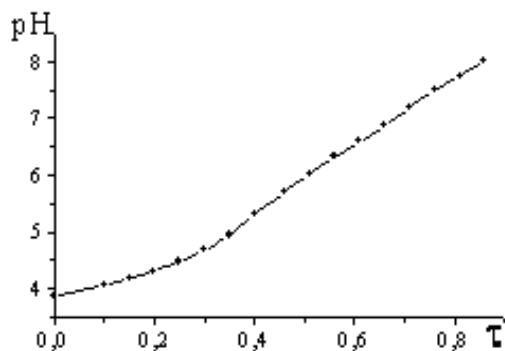
Данные потенциометрических титрований обрабатывали по программе CLINP 2.1 (<http://www.chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>). Значения логарифмов констант, полученных в параллельных титрованиях, усредняли с использованием ранее предложенного подхода [22]. Алгоритм был реализован ранее в среде MATLAB 7.0 (<http://www.mathworks.com>) [23]. Значения  $pK_a$  2,4-ДНФ-аминокислот в воде рассчитывали с помощью программы ACD/p $K_a$  (Advanced Chemistry Development, <http://www.acdlats.com>). Для вспомогательных расчетов применяли Microsoft Excel (2002, Microsoft Corporation, <http://office.microsoft.com>).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Для выбора наиболее подходящего метода анализа и оптимальных условий разделения органических веществ, оценки возможности регулировать селективность разделения за счет изменения кислотности среды необходимыми и важными характеристиками являются константы их диссоциации. В работе [24] описана попытка определить константы диссоциации 2,4-ДНФ-аминокислот в во-

дных растворах. Отмечалось, что метод потенциометрического титрования в водных растворах неприменим для определения констант диссоциации 2,4-ДНФ-аминокислот, поскольку растворимость последних в воде очень низкая [24]. Для исследования протолитических равновесий 2,4-ДНФ-производных  $\alpha$ -аминокислот [24] наиболее подходящим оказался метод спектрофотометрии, основанный на различии спектров поглощения протонированной и депротонированной форм исследуемого вещества [25]. С ростом числа атомов углерода, разделяющих амино- и карбоксильную группу, диссоциация последней все меньше влияет на состояние хромофорной 2,4-ДНФ-группировки, поглощение перестает зависеть от рН, и спектрофотометрический метод определения константы диссоциации теряет информативность. Однако и для 2,4-ДНФ-производных  $\alpha$ -аминокислот различия в спектрах поглощения форм с недиссоциированной и диссоциированной карбоксильной группой невелики: для 2,4-ДНФ-аргинина в водных растворах максимальная разность оптической плотности составляла приблизительно 0.15 [24].

Не дала положительных результатов и попытка спектрофотометрического определения констант диссоциации 2,4-ДНФ-глицина в мицеллярных растворах 0.10 М ДСН [12]. Максимумы поглощения недиссоциированной и диссоциированной форм 2,4-ДНФ-глицина различались лишь на 10 нм. Максимальная разность значений оптической плотности в спектрах двух протолитических форм не превышала 0.08, что было недостаточно для надежного определения значений констант диссоциации.

С другой стороны, в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ растворимость многих соединений значительно повышается за счет солюбилизации [26]. Оказалось, что, растворяя 2,4-ДНФ-аминокислоты в 0.10 М ДСН, можно достичь концентрации производной, достаточной для потенциометрического определения константы диссоциации [25]. Типичная кривая титрования растворов 2,4-ДНФ-производных  $\alpha$ -аминокислот в присутствии мицелл ДСН представлена на рисунке. Результаты определения констант диссоциации по карбоксильной группе 2,4-ДНФ-аминокислот и соответствующих  $\alpha$ -аминокислот по данным потенциометрического титрования приведены в таблице, где



Зависимость pH титруемого раствора 2,4-ДНФ-производной  $\alpha$ -аминокислоты от степени оттитрованности ( $\tau$ ) в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия.

$P=0.95$  — значение доверительной вероятности,  $n=3$  — число параллельных определений.

Константы диссоциации протолитов, определяемые в водных растворах, являются смешанными, так как по условиям градуировки рН-метрической ячейки включают активность ионов  $H^+$ . Диссоциацию протолитов в мицеллярных растворах принято описывать “кажущимися” константами диссоциации,  $K_a^{app}$ , которые отображают частичное связывание сопряженных протолитических форм мицеллярной псевдофазой [27, 28] и соответствуют следующему выражению закона действия масс (ЗДМ):

**Показатели констант диссоциации свободных аминокислот и их 2,4-ДНФ производных в водных и мицеллярных растворах 0.10 М ДСН**

| Соединение        | p <i>K</i> <sub>a</sub> ,<br>0.10 M NaCl | p <i>K</i> <sub>a</sub> <sup>app</sup> ,<br>0.10 M ДСН | Δp <i>K</i> <sub>a</sub> =<br>p <i>K</i> <sub>a</sub> <sup>app</sup> -p <i>K</i> <sub>a</sub> |
|-------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
|                   | <i>P</i> = 0.95, <i>n</i> = 3            |                                                        |                                                                                               |
| Пролин            | 2.22 ± 0.12 [29]                         | 3.58 ± 0.06 [29]                                       | 1.36                                                                                          |
| Аспарагин         | 2.14 [30]                                | 2.69 ± 0.12                                            | 0.55                                                                                          |
| α-Аланин          | 2.62 ± 0.03 [31]                         | 3.51 ± 0.02 [31]                                       | 0.89                                                                                          |
| 2,4-ДНФ-пролин    | 3.84 ± 0.20*<br>2.8 ± 0.1 [24]           | 4.86 ± 0.19                                            | 1.02                                                                                          |
| 2,4-ДНФ-аспарагин | 3.55 ± 0.10*<br>3.2 ± 0.1 [24]           | 4.12 ± 0.19                                            | 0.57                                                                                          |
| 2,4-ДНФ-аланин    | 3.77 ± 0.20*<br>3.5 ± 0.1 [24]           | 4.90 ± 0.02                                            | 1.13                                                                                          |

\*  $pK_a$ , вычисленные по программе ACDLabs.

$$K_a^{app} = \frac{10^{-pH}[A]_{tot}}{[HA]_{tot}},$$

где  $10^{-pH}$  — активность ионов  $H^+$ , определяемая потенциометрически в водной фазе;  $[A]_{tot} = [A]_w + [A]_m$  — суммарная концентрация депротонированной формы в водной фазе и мицеллярной псевдофазе, отнесенная к объему раствора в целом;  $[HA]_{tot} = [HA]_w + [HA]_m$  — суммарная концентрация протонированной формы в водной фазе (индекс w) и мицеллярной псевдофазе (индекс m), отнесенная к объему раствора в целом.

Данные, полученные в мицеллярных растворах ДСН, свидетельствуют о том, что введение 2,4-ДНФ-заместителя по аминогруппе ослабляет диссоциацию карбоксильной группы аминокислот, что соответствует литературным данным для водных растворов [24]. Различие в свойствах аминокислоты и ее 2,4-ДНФ-производной в мицеллярном растворе наиболее заметно в случае аспарагина. Для свободной аминокислоты значение  $pK_a^{app}$  равно 2.69, тогда как для 2,4-ДНФ-аспарагина — 4.12.

Для оценки влияния мицеллярной среды использованы расчетные и литературные данные о константах диссоциации 2,4-ДНФ-аминокислот в водных растворах. Как видно из таблицы, в мицеллярных растворах ДСН уменьшается сила как свободных аминокислот, так и 2,4-ДНФ-аминокислот, что согласуется с правилом Хартли [32] и объясняется более сильным связыванием недиссоциированных форм протолитов мицеллами анионного ПАВ.

Разницу между значением показателя константы диссоциации в мицеллярном и водном растворе  $\Delta pK_a = pK_a^{app} - pK_a$  называют эффектом мицеллярной среды [28]. Интересно, что по величине эффекта среды свободные аминокислоты и их 2,4-ДНФ-производные выстраиваются в различной последовательности:  $\Delta pK_a$  аминокислот возрастает в ряду аспарагин < аланин < пролин, а  $\Delta pK_a$  их 2,4-ДНФ-производных увеличивается в ряду аспарагин < пролин < аланин (таблица). При этом для аспарагина и его 2,4-ДНФ-производного значение величины эффекта среды,  $\Delta pK_a$ , практически одинаково.

**ВЫВОДЫ.** Исследование протолитических свойств 2,4-динитрофенильных производных аланина, пролина, аспарагина показало, что в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия наблюдается уменьшение силы 2,4-динитрофенильных производных аминокислот, также как и свободных аминокислот. Влияние мицеллярной среды усиливается в ряду аспарагин < пролин < аланин.

**РЕЗЮМЕ.** Визначено константи дисоціації 2,4-динітрофенільних похідних  $\alpha$ -амінокислот та співставлено їх із протолітичними властивостями відповідних  $\alpha$ -амінокислот у мицелярних розчинах додецилсульфату натрію. Виявлено ефект мицелярного середовища на значення показників констант дисоціації 2,4-динітрофенільних похідних  $\alpha$ -амінокислот.

**SUMMARY.** Dissociation constants of 2,4-dinitrophenyl derivatives of  $\alpha$ -amino acids in micellar solutions of sodium dodecyl sulfate were determined. Protolytic properties of  $\alpha$ -amino acids and their 2,4-dinitrophenyl derivatives were compared. The effect of micellar medium on the values of the dissociation constants of 2,4-dinitrophenyl derivatives of  $\alpha$ -amino acids was revealed.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Boichenko A.P., Berthod A. // J. Chromatogr. A. -2010. -**1217**, № 36. -P. 5665—5673.
2. Berthod A., Garcia-Alvarez-Coque M.C. Micellar Liquid Chromatography. -New York: Marcel Dekker, 2000.
3. Kulikov A.U., Galat M.N., Boichenko A.P. // Chromatographia. -2009. -**70**, № 3-4. -P. 371—379.
4. Loginova L.P., Kulikov A.U., Yakovleva E.Yu., Boichenko A.P. // Ibid. -2008. -**67**, № 78. -P. 615—620.
5. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. -М.: Мир, 1985.
6. Fountoulakis M., Lahm H. // J. Chromatogr. A. -1998. -**826**, № 2. -P. 109—134.
7. Woo K.-L., Hwang Q.-C., Kim H.-S. // Ibid. -1996. -**740**, № 1. -P. 31—40.
8. Albala-Hurtado S., Bover-Cid S., Izquierdo-Pulido M. et al. // J. Chromatogr. A. -1997. -**778**, № 1-2. -P. 235—241.
9. Molnar-Perl I. // Ibid. -2000. -**891**, № 1. -P. 1—32.
10. Kluhavar M.Y., Rajper A.D. // Chromatographia. -2003. -**58**, № 7-8. -P. 479—482.
11. Campanella L., Crescentini G., Avino P. // J. Chromatogr. A. -1999. -**833**, № 2. -P. 137—145.
12. Бойченко А.П., Чернышева О.С., Куликов А.Ю., Логинова Л.П. // Журн. прикл. химии. -2011. -**84**, вып. 6. -С. 933—939.
13. Sanger F. // Biochem. J. -1945. -**39**, № 5. -P. 507—515.
14. Sanger F., Thompson E.O.P. // Ibid. -1953. -**53**, № 3. -P. 353—366.
15. Wang F., Chen X., Chen Q. et al. // J. Chromatogr. A. -2000. -**883**, № 1-2. -P. 113—118.
16. Boichenko A.P., Kulikov A.U., Loginova L.P., Iwashchenko A.L. // Ibid. -2007. -**1157**, № 1-2. -P. 252—259.
17. Mills G.L. // Biochem J. -1952. -**50**, № 5. -P. 707—712.
18. Blackburn S. // Ibid. -1949. -**45**, № 5. -P. 579—584.
19. Rosmus J., Deyl Z. // J. Chromatogr. -1972. -**70**, № 2. -P. 221—339.
20. Armarego W.L.F., Perrin D.D. Purification of laboratory chemicals. -Great Britain, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
21. Kolthoff I.M., Sandell E.B. Textbook of quantitative inorganic analysis. -New York: The Macmillan comp., 1938.
22. Бугаевский А.А., Никушина Л.Е., Мутин А.В. и др. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 7. -С. 775—778.
23. Boichenko A.P., Markov V.V., Le Kong H. et al. // Central Europ. J. Chem. -2009. -**7**, № 1. -P. 8—13.
24. Ramachandran L.K., Sastry L.V.S. // Biochemistry. -1962. -**1**, № 1. -P. 75—78.
25. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. -Л.: Химия, 1964.
26. Christian S.D., Scamehorn J.F. Solubilization in surfactant aggregates. -New York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker, 1995.
27. Cong H.L., Boichenko A.P., Levin I.V. et al. // J. Mol. Liq. -2010. -**154**, № 2-3. -P. 76—81.
28. Mchedlov-Petrosyan N.O. // Pure Appl. Chem. -2008. -**80**, № 7. -P. 1459—1510.
29. Ле Конг Х., Логинова Л.П., Чернышева О.С. и др. // Вісн. Харк. нац. ун-ту. Хімія. -2008. -**16**, вып. 39. -С. 76—85.
30. Berthon G. // Pure & Appl. Chem. -1995. -**67**, № 7. -P. 1117—1240.
31. Чернышева О.С., Абдулрахман Х., Бойченко О.П., Логинова Л.П. // Вісн. нац. ун-ту "Львівська політехніка". -2011. -№ 700. -С. 147—152.
32. Hartley G.S. // Trans. Farad. Soc. -1934. -**30**. -P. 444—450.

Харьковский национальный университет  
им. В.Н.Каразина

Поступила 25.02.2013

**А.М.Пузий, С.С.Ставицкая, В.М.Викарчук, О.И.Поддубная, В.В.Волынец, Н.Н.Цыба**  
**ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ АКТИВНЫЕ УГЛИ ИЗ КОКОСОВОГО ОРЕХА,**  
**ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

Получены новые фосфорсодержащие угли путем пропитки активного угля из кокосового ореха фосфорной кислотой с последующей термообработкой при 400—900 °С в атмосфере аргона. Исследованы их структурные параметры и сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) синтезированных образцов при различных рН и разных исходных концентрациях солей. Показано, что увеличение температуры обработки и содержания фосфора приводят к возрастанию степени извлечения меди.

**ВВЕДЕНИЕ.** Активные угли (АУ) нашли широкое применение в промышленности, в частности, для выделения, концентрирования и глубокой очистки веществ. АУ используются в качестве катализаторов и носителей каталитически активных веществ, для создания электродных масс химических источников тока, а также при решении проблем охраны окружающей среды, в медицине и при создании средств индивидуальной защиты организма [1—6].

Известно, что свойства углеродных сорбентов определяются пористой структурой и химией поверхности [1, 2, 7, 8]. Так, например, для физической адсорбции важным является размер и объем пор, а для специфической адсорбции, поверхностных реакций и хемосорбции существенное значение имеет химия поверхности. Углерод легко вступает во взаимодействие с другими элементами, такими как О, S, N, P, В, что обуславливает существование многих модификаций угля с различной химией поверхности. Источником гетероатомов может быть как само углеродное сырье, так и активирующий агент [7, 8]. Кроме того, гетероатомы можно вводить путем модифицирования уже готового углеродного адсорбента [9]. Гетероатомы могут полностью замещать атомы углерода в структуре угля или входить в состав поверхностных функциональных групп, связанных с периферическими атомами углерода.

Наличие гетероатомов по-разному изменяет свойства углеродных материалов. Так, например, относительно небольшое количество кислородсодержащих групп на поверхности угля приводит к появлению гидрофильных свойств и

придает углю способность к обмену катионов из водных растворов [1]. Азотсодержащий активный уголь проявляет повышенную способность к обмену анионов и каталитическую активность в окислительно-восстановительных реакциях. Введение азота в структуру угля также уменьшает ширину запрещенной зоны и работу выхода электрона [2]. Серосодержащие угли обладают, например, большим сродством к ионам ртути.

До недавнего времени мало исследовалось влияние фосфора на свойства углеродных материалов. Известно было только, что фосфорсодержащие угли имеют кислотный характер и в результате этого проявляют способность к обмену катионов. Поэтому определение физико-химических особенностей модифицирования активных углей соединениями фосфора и влияния гетероатомов фосфора на свойства фосфорсодержащих углеродных адсорбентов является одним из актуальных направлений современного развития химии углеродных материалов.

Ранее [10—13] было проведено исследование условий и особенностей введения в уголь фосфора, его химической структуры и влияния соединений фосфора на свойства углеродных материалов, систематизированные в работах [7, 8]. Изучены закономерности синтеза фосфорсодержащих углеродных адсорбентов карбонизацией пропитанного фосфорной кислотой углеродного сырья из полимеров [10, 11, 14] либо из лигнино-целлюлозного сырья — фруктовой косточки [12, 13], а также модифицирования уже готового АУ типа СКС [9]. Сформулированы принципы управления процессами получения фосфорсодержащих углеродных материалов с регулируемы-

ми эксплуатационными характеристиками [7, 8].

Цель настоящей работы — получение новых фосфорсодержащих углей из относительно дешевого и доступного углеродного сырья, изучение пористой структуры, кислотно-основных свойств, а также сорбционной способности к ионам свинца и меди.

Удаление загрязнений тяжелых металлов из водных систем является важной научной и практической задачей, поскольку вследствие антропогенной активности тяжелые металлы загрязняют водную среду и могут быть причиной ряда заболеваний. Рекомендованное Всемирной организацией здоровья (ВОЗ) содержание в питьевой воде ионов свинца составляет 0.01, а меди — 2 мг/л [15]. Одним из наиболее эффективных способов очистки воды от тяжелых металлов является адсорбция на активированном угле. Кроме водоподготовки, сорбционные методы также позволяют обеспечить профилактику и успешное лечение заболеваний, вызванных попаданием в организм тяжелых металлов [16].

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Настоящая работа является продолжением исследований по модифицированию углей фосфорной кислотой, начатых в работе [9]. Исходным материалом для модифицирования выбран активированный уголь из кокосового ореха Aquacarb 607C (Chemviron Carbon). Для получения фосфорсодержащих углеродных адсорбентов исходный уголь пропитывали 60 %-й фосфорной кислотой до коэффициента пропитки 0.9—1.2, высушивали на воздухе и затем нагревали в атмосфере аргона в течение 0.5 ч при температурах от 400 до 900 °С. После термообработки образец охлаждали в токе аргона до комнатной температуры, затем тщательно отмывали горячей дистиллированной водой до нейтрального pH промывных вод и высушивали при 110 °С. Условия получения, а также выход модифицированного угля и содержание фосфора приведены в табл. 1.

Содержание фосфора в полученных углеродных адсорбентах определяли при помощи рентген-флуоресцентного анализатора Elvax (Украина).

Пористую структуру исследовали по адсорбции азота при 77 К на высокоскоростном газовом адсорбционном анализаторе Autosorb-6 (Quantachrome, USA). Распределение объема пор

по размерам рассчитывали методом QSDFT [17], а объемы микро- и мезопор — из распределения объема пор по размерам с использованием рекомендованной ИПАК классификацией пор [18]. Параметры пористой структуры полученных углей приведены в табл. 2.

Кислотно-основные свойства исследовали потенциометрическим титрованием суспензии угля (0.1 г в 20 мл 0.1 М раствора NaCl) 0.1 М растворами NaOH или HCl с использованием автоматического титратора Titroprocessor 672, совмещенного с бюреткой Dosimat 655 (Metrohm, Herisau, Switzerland) [12, 13]. Распределение поверхностных групп по константам диссоциации (pK) рассчитывали методом CONTIN [19, 20] (рис. 1, б).

Т а б л и ц а 1

**Некоторые показатели углей, модифицированных фосфорной кислотой при разных температурах термообработки**

| $t_{\text{обраб}}, ^\circ\text{C}$ | $k^*$ | Выход продукта, % | $P^{**}, \%$ |
|------------------------------------|-------|-------------------|--------------|
| 400                                | 1.16  | 112               | 2.8          |
| 500                                | 1.08  | 108               | 3.8          |
| 600                                | 0.89  | 57                | 4.0          |
| 700                                | 0.97  | 81                | 5.7          |
| 800                                | 1.0   | 120               | 6.5          |
| 900                                | 1.0   | 105               | 5.5          |

\*  $k$  — коэффициент пропитки; \*\*  $P$  — содержание фосфора.

Т а б л и ц а 2

**Параметры пористой структуры исходного угля, окисленного (Ох) и модифицированных фосфорной кислотой углей при разных температурах**

| $t_{\text{обраб}}, ^\circ\text{C}$ | $S, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{общ}}$       | $V_{\text{ми}}$ | $V_{\text{ме}}$ |
|------------------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|
|                                    |                           | $\text{см}^3/\text{г}$ |                 |                 |
| Исходный                           | 1097                      | 0.482                  | 0.413           | 0.069           |
| 400                                | 727                       | 0.329                  | 0.278           | 0.051           |
| 500                                | 781                       | 0.351                  | 0.300           | 0.050           |
| 600                                | 648                       | 0.293                  | 0.246           | 0.047           |
| 700                                | 719                       | 0.314                  | 0.275           | 0.039           |
| 800                                | 783                       | 0.344                  | 0.299           | 0.045           |
| 900                                | 797                       | 0.346                  | 0.306           | 0.040           |
| Ох                                 | 1049                      | 0.454                  | 0.402           | 0.051           |

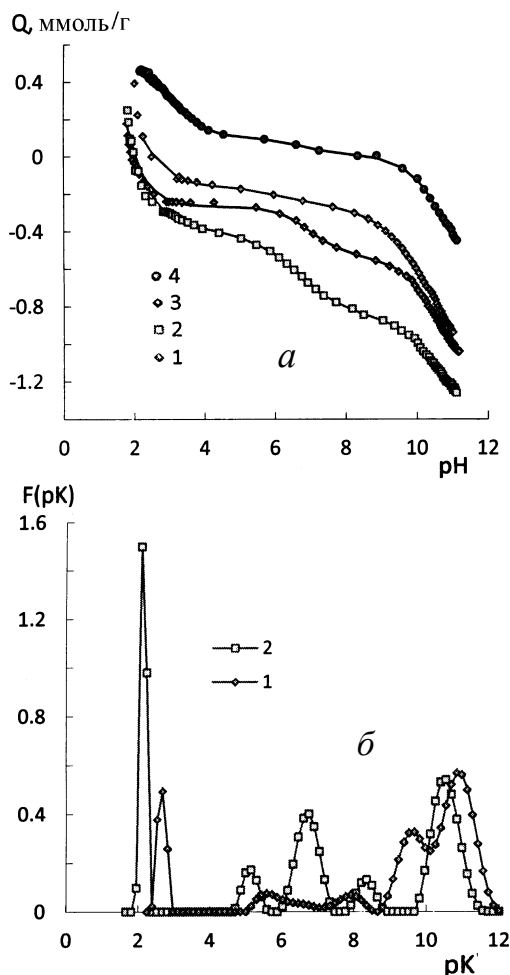


Рис. 1. Изотермы сорбции протонов  $Q$  (а) и распределение поверхностных групп по константам диссоциации ( $pK$ ) (б) для углей, модифицированных фосфорной кислотой при 600 (P600) и 900 °C (P900), а также для угля, окисленного азотной кислотой (Ох): 1 — Ох; 2 — P900; 3 — P600; 4 — исходный.

Сорбцию тяжелых металлов исследовали методом отдельных навесок при непрерывном перемешивании сорбента в растворе соли меди с начальными концентрациями 50 и 500 мг/л или свинца 20 мг/л на фоне 0.1 М  $\text{NaNO}_3$ . Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:200, время контакта — 24 ч. Начальные и равновесные концентрации ионов металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AA-6300 (Shimadzu, Japan). pH растворов регулировали добавлением различных коли-

честв растворов 0.1 М  $\text{HNO}_3$  и 0.1 М  $\text{NaOH}$ . pH раствора после сорбции ионов измеряли с использованием стеклянного электрода на приборе ЭВ-74 (Гомель, Беларусь) \*.

Для сравнения использовали уголь, полученный окислением 25 %  $\text{HNO}_3$  того же исходного коксового угля (образец Ох). Результаты сорбции ионов тяжелых металлов на исследуемых углях представлены в виде зависимости степени извлечения ( $A = 1 - C/C_0$ ) от pH равновесных растворов (рис. 2).

Из данных табл. 1 видно, что практически при одном и том же коэффициенте пропитки углей (0.9—1.2) выход продукта и его кислотные свойства зависели от температуры обработки: наименьший выход образца был при 600 и 700 °C (57—81 %) по сравнению с остальными температурами прокалики, где выход сырья даже пре-

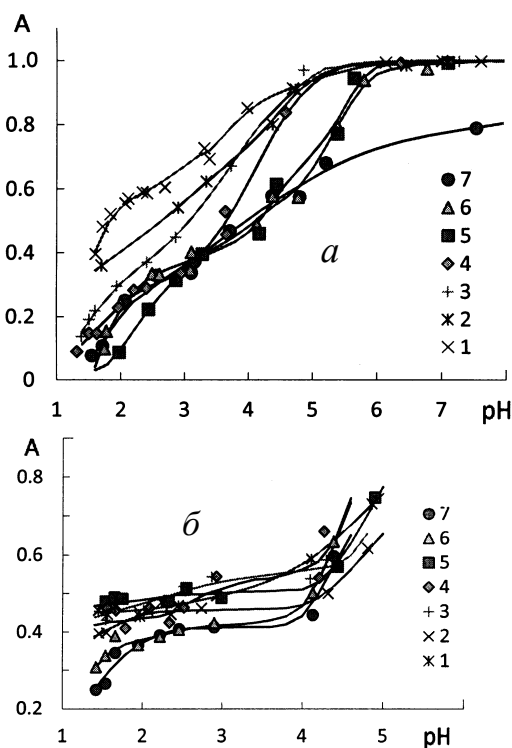


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов меди (А) из растворов с исходной концентрацией 50 (а) и 500 мг/л (б) от pH на модифицированных при разных температурах фосфорсодержащих углях и окисленном угле Ох: 1 — Ох; 2 — P900; 3 — P800; 4 — P700; 5 — P600; 6 — P500; 7 — P400.

\* Измерения pH растворов проводила В.Е.Гоба.

вышал 100 % (105—120 %). Увеличение массы, очевидно, происходит вследствие присоединения молекул фосфорной кислоты к углеродному материалу. Уменьшение выхода при 600—700 °С объясняется разрушением поверхностных групп с удалением части поверхности угля. Модифицирование активированного угля фосфорной кислотой привело к внедрению 2.8—6.5 % фосфора в структуру угля (табл. 1). При увеличении температуры модифицирования до 800 °С концентрация фосфора растет. Дальнейшее повышение температуры до 900 °С приводит к некоторому снижению содержания фосфора. Тенденция изменения концентрации фосфора при повышении температуры термообработки такая же, как и при карбонизации пропитанного фосфорной кислотой углеродного сырья [10–13, 21].

Измерения характеристик пористой структуры (табл. 2) показали, что в результате обработки углей фосфорной кислотой происходит некоторое разрушение пористой структуры. При увеличении температуры термообработки до 600 °С удельная поверхность, общий объем пор и объем микропор уменьшаются на 40 % и несколько возрастают при более высоких температурах. Интересно отметить, что окисление исходного угля азотной кислотой приводит к меньшему разрушению пористой структуры (3—6 %) по сравнению с модифицированием фосфорной кислотой.

Характерной особенностью полученных фосфорсодержащих углей являются ярко выраженные катионообменные свойства благодаря наличию значительного количества кислотных поверхностных функциональных групп (0.8—1.4 ммоль/г, табл. 3). Следует отметить, что модифицирование готового угля фосфорной кислотой приводит к появлению меньшего количества поверхностных функциональных групп кислого характера по сравнению с карбонизацией углеродного сырья в присутствии фосфорной кислоты (2.2—3.2 ммоль/г) [10–14, 21].

Модифицирование угля фосфорной кислотой приводит к сдвигу изотерм сорбции протонов в отрицательную область, что свидетельствует о формировании поверхностных групп кислого характера (рис. 1,а). Изотермы сорбции протонов также показывают, что модифицированные фосфорной кислотой угли имеют большую катионообменную емкость по сравнению с окисленным углем.

Т а б л и ц а 3

Точка нулевого заряда ( $PZC$ ), общее количество кислотных групп ( $Q_t$ ), содержание сильноокислых поверхностных групп ( $Q_1$ ) и их  $pK$

| Образец  | $PZC$ | $Q_t$  | $Q_1$ | $Q_1, \%$ | $pK$ |
|----------|-------|--------|-------|-----------|------|
|          |       | моль/г |       |           |      |
| Исходный | 8.34  | 0.62   | —     | 0         | —    |
| P400     | 2.22  | 0.83   | 0.18  | 22        | 2.29 |
| P500     | 2.19  | 0.95   | 0.20  | 21        | 2.25 |
| P600     | 1.94  | 1.15   | 0.27  | 23        | 1.96 |
| P700     | 2.11  | 1.25   | 0.27  | 22        | 2.30 |
| P800     | 2.19  | 1.16   | 0.27  | 23        | 2.27 |
| P900     | 2.01  | 1.38   | 0.40  | 29        | 2.13 |
| Ох       | 2.51  | 1.23   | 0.16  | 13        | 2.67 |

Распределения поверхностных функциональных групп по константам диссоциации показывают (рис. 1,б) наличие пяти типов групп: фосфатных ( $pK$  2.2), карбоксильных (только для угля P900,  $pK$  5.1), лактонных и/или кето-енольных ( $pK$  7.0, 8.5) и фенольных ( $pK$  10.6). Модифицирование угля фосфорной кислотой уже при 400 °С приводит к появлению 0.18 ммоль/г фосфатных групп (табл. 3). С ростом температуры термообработки от 400 до 600 °С количество фосфатных групп увеличивается от 0.18 до 0.27 ммоль/г, остается практически постоянным при 600—800 °С и вновь увеличивается при 900 °С (0.4 ммоль/г). Точка нулевого заряда ( $PZC$ ) исследованных углей находится в очень кислой области (1.8—2.2), что свидетельствует о сильно кислотном характере угля (табл. 3). Таким образом, было установлено, что модифицирование фосфорной кислотой, подобно окислению угля [1], придает поверхности фосфорсодержащих углеродных материалов кислотный характер.

Адсорбция ионов тяжелых металлов при разных  $pH$  может играть важную роль при оценке эффективности использования таких фосфорсодержащих адсорбентов в качестве энтеросорбентов, которые могут выводить примеси ядовитых металлов из разных участков желудочно-кишечного тракта при различных отравлениях. Способность к поглощению ионов тяжелых металлов, как обычно, определяется количеством кислотных поверхностных групп той или иной природы [1, 2, 7, 8, 22].

Адсорбция ионов меди на всех изученных углях возрастала с увеличением pH раствора независимо от общего содержания меди в растворе (рис. 2). Очевидно, что наблюдаемое увеличение адсорбции с ростом pH происходит вследствие депротонирования поверхностных функциональных групп и образования поверхностных комплексов с ионами меди [22, 23]. При pH > 4.5—5 концентрация свободных ионов меди уменьшается также за счет образования нерастворимых гидроксокомплексов меди [24]. Помутнение раствора вследствие образования нерастворимых гидроксокомплексов меди визуально отмечалось при высоких pH > 4.5—5 в растворах с общей концентрацией меди 500 мг/л. Следует отметить довольно значительную адсорбцию ионов меди в сильноокислой области, что является важным для оценки эффективности использования фосфорсодержащих углеродных адсорбентов в качестве энтеросорбентов.

Увеличение температуры модифицирования угля фосфорной кислотой приводит к росту степени извлечения меди. Этот эффект более выражен при поглощении из раствора с меньшей концентрацией меди (рис. 2,а). Степень извлечения меди на модифицированных фосфорной кислотой углях была сравнима с поглощением ионов меди окисленным углем. Этот факт показывает, что модифицирование углеродных адсорбентов фосфорной кислотой можно рассматривать как эффективный способ создания поверхностных функциональных групп, альтернативный способу окисления угля различными окислителями.

Найдено также, что степень извлечения ионов меди больше при сорбции из менее концентрированных растворов. Так, для растворов с исходной концентрацией ионов меди (50 мг/л) степень извлечения достигает 1 при pH > 6, в то время как при адсорбции из более концентрированных растворов (500 мг/л) максимальная степень извлечения составляет лишь 0.7 (рис. 2).

Для исследования сорбционных свойств по отношению к свинцу были выбраны два образца модифицированных углей с наименее (P600) и наиболее (P900) развитой пористой структурой (табл. 2). Уголь, модифицированный при 900 °C (P900), имеет наибольшее количество поверхностных функциональных групп кислого характера (табл. 3). Для сравнения использовали окис-

ленный уголь (Ox), не содержащий гетероатомы фосфора. На рис. 3 приведены зависимости сорбции ионов свинца от pH, которые показывают более высокую сорбционную емкость фосфорсодержащих углей во всем диапазоне исследованных pH по сравнению с окисленным углем. Этот факт можно объяснить наличием фосфатных групп на поверхности модифицированных углей, имеющих большее сродство к ионам свинца по сравнению с карбоксильными группами окисленного угля.

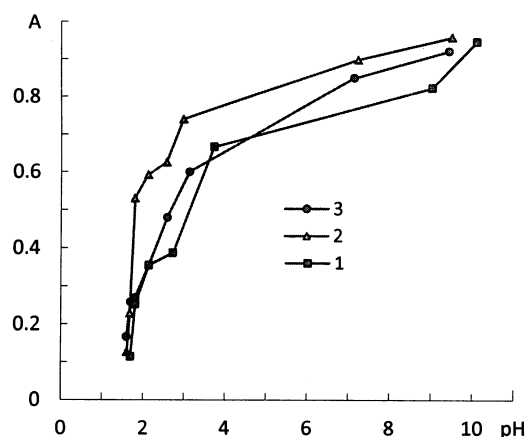


Рис. 3. Зависимость сорбции ионов  $Pb^{2+}$  (A) углями, модифицированными фосфорной кислотой при 600 (P600) и 900 °C (P900), а также на угле, окисленном азотной кислотой (Ox), от pH раствора: 1 — Ox; 2 — P900; 3 — P600.

Известно, что в организме человека ионы тяжелых металлов связаны с молекулами альбумина, который выполняет транспортную функцию. Поэтому было проведено также исследование селективности сорбции ионов меди модифицированным фосфорной кислотой углем в присутствии яичного альбумина (рис. 4). Оказалось, что при pH < 4.5 присутствие альбумина в растворе практически не влияет на извлечение ионов меди фосфорсодержащим углем, что свидетельствует о высокой селективности адсорбции. При более высоких pH наблюдается небольшое (10—20 %) снижение степени извлечения ионов меди в присутствии белка. Высокая селективность сорбции обуславливает перспективность применения модифицированных углеродных адсорбентов для лечения отравлений тяжелыми металлами, которые являются одними из наиболее токсических веществ [15].

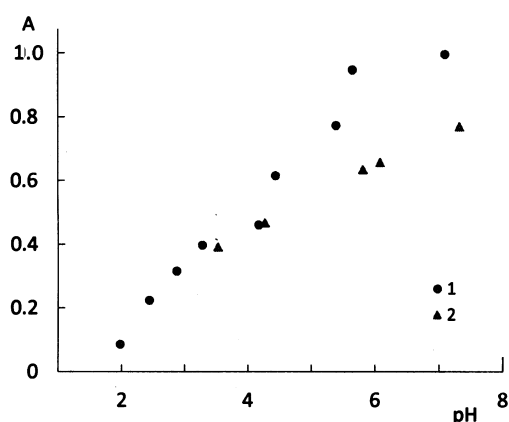


Рис. 4. Степень извлечения ионов меди (A) на фосфорсодержащем угле Р600 в отсутствие (1) и в присутствии (2) яичного альбумина (1 г/л).

Проведенные исследования закономерностей получения фосфорсодержащих углей, их структуры и свойств позволяют обосновать подход к созданию фосфорсодержащего угля из нового вида сырья — активированного угля из кокосового ореха, разработать принципы регулирования их свойств путем введения гетероатомов фосфора.

**ВЫВОДЫ.** Получены новые фосфорсодержащие углеродные сорбенты путем модифицирования фосфорной кислотой угля из кокосового ореха при температурах 400—900 °С в токе аргона. Исследована пористая структура фосфорсодержащих углей. Показано, что модифицирование угля фосфорной кислотой приводит к разрушению пористой структуры. Методом потенциометрического титрования показано наличие 4–5 типов поверхностных групп. Из них 22—29 % составляют фосфатные группы. При увеличении температуры термообработки количество фосфатных групп постоянно возрастает.

Установлено, что модифицирование фосфорной кислотой приводит к внедрению 2.8—6.5 % фосфора в структуру угля в виде фосфатных групп. Модифицирование активированного угля фосфорной кислотой подобно окислению угля придает поверхности углеродных материалов кислотный характер. Изучена адсорбция ионов меди и свинца при различных pH. Показано, что увеличение температуры модифицирования угля приводит к увеличению степени извлечения меди и свинца. При увеличе-

нии pH раствора степень извлечения меди и свинца растет. Степень извлечения меди и свинца из растворов модифицированных фосфорной кислотой углями сравнима с поглощением этих ионов окисленным углем.

Показано, что присутствие яичного альбумина в растворах с pH > 4.5 несколько снижает (на 10—20 %) степень извлечения ионов меди модифицированным фосфорной кислотой углем. Высокая адсорбционная емкость фосфорсодержащих углей по отношению к ионам меди в присутствии яичного альбумина свидетельствует о перспективности использования полученных модифицированных углей в качестве медьцинских сорбентов.

**РЕЗЮМЕ.** Одержано нове фосфорвмісне вугілля шляхом просочення активного вугілля з кокосового горіху фосфорною кислотою з наступною термообробкою при 400—900 °С в атмосфері аргону. Досліджено його структурні параметри та сорбційні властивості щодо йонів важких металів ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) при різних pH і різних вихідних концентраціях солей. Показано, що збільшення температури обробки та вмісту фосфору приводять до зростання ступеня сорбції міді.

**SUMMARY.** New phosphorus-containing carbon has been prepared by impregnating coconut active carbon with phosphoric acid followed by thermal treatment at 400—900 °C in argon atmosphere. Structural parameters and adsorption properties towards heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) have been investigated at different pH and various initial concentrations. It has been shown that increasing heat treatment temperature and phosphorus content increased the degree of copper removal.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тарковская И.А. // Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
2. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / Под ред. В.В.Стрелко. -Киев: Наук. думка, 2008.
3. Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R. et al. // Chem. phys. carbon / Ed. L.R.Radovic. -New York: Marcel Dekker, 2000. -P. 1—66.
4. Rodriguez-Reinoso F. // Handbook of porous solids / Ed. F.Schuth, K.S.W.Sing, J.Weitkamp. -Weinheim, Germany: Wiley, 2002. -P. 1766—1827.
5. Bansal R.C., Goyal M. Activated Carbon adsorption. -Boca Raton: CRC Press, 2005.
6. Mikhalovsky S.V., Nikolaev V.G. // Activated carbon surfaces in environmental remediation / Ed. T.J.Bandos. -

- Amsterdam: Academ. Press, 2006. -P. 529—561.
7. Puziy A.M., Tascon J.M.D. // Novel carbon adsorbents / Ed. J.M.D.Tascon. -Amsterdam: Elsevier, 2012. -P. 245—267.
  8. Пузий А.М. // Теорет. и эксперимент. химия. -2011. -47, № 5. -P. 265—278.
  9. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Gawdzik B. et al. // Adsorpt. Sci. Technol. -2007. -25, № 8. -P. 531—542.
  10. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Carbon. -2002. -40, № 9. -P. 1493—1505.
  11. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Ibid. -2003. -41, № 6. -P. 1181—1191.
  12. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Ibid. -2005. -43, № 14. -P. 2857—2868.
  13. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Ibid. -2007. -45, № 10. -P. 1941—1950.
  14. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Gawdzik B. et al. // Appl. Surf. Sci. -2007. -253, № 13. -P. 5736—5740.
  15. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. -Geneva: WHO Press, 2011.
  16. Ставицкая С.С. Гибридные углеродно-минеральные лечебные препараты различного состава с улучшенными терапевтическими свойствами. -Saarbrücken: Lambert Academ. Publ., 2012.
  17. Gor G.Y., Thommes M., Cychosz K.A. et al. // Carbon. -2012. -50, № 4. -P. 1583—1590.
  18. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. -1985. -57, № 4. -P. 603—619.
  19. Puziy A.M., Matynia T., Gawdzik B. et al. // Langmuir. -1999. -15, № 18. -P. 6016—6025.
  20. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J.A. et al. // Carbon. -2001. -39, № 15. -P. 2313—2324.
  21. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Sobiesiak M. et al. // Adsorption. -2013. -19, № 2-4. -P. 717—722.
  22. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Zaitsev V.N. et al. // Appl. Surf. Sci. -2004. -221, № 1-4. -P. 421—429.
  23. Пузий О.М., Піддубна О.І., Зайцев В.М. // Доп. НАН України. -2010. -№ 11. -P. 119—125.
  24. Baes C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. -New York: Wiley, 1976.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 30.09.2013

УДК 544.726+661.183.123.2

Л.Н.Пономарева, Ю.С.Дзязько, Л.М.Рождественская, В.Н.Беляков

**ЭЛЕКТРОДЕИОНИЗАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ  $\text{Ni}^{2+}$   
С ПРИМЕНЕНИЕМ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ**

Модифицированием сильнокислотной слабосшитой гелевой смолы аморфным гидрофосфатом циркония синтезированы нанокомпозиционные органо-неорганические иониты. Установлено, что нанокомпозиаты содержат как единичные, так и агрегированные наночастицы неорганического компонента. Исследована возможность использования полученного композита для электрохимически стимулированных процессов извлечения ионов никеля из растворов низкой концентрации в присутствии солевого фона ионов жесткости. Определено влияние условий процесса на количественную оценку электропереноса ионов никеля в камеру концентрирования. Показано, что транспорт ионов осуществляется через фазу ионита в условиях низкой скорости подачи раствора и концентрации токсичного иона до  $0.7 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ .

**ВВЕДЕНИЕ.** Необходимость доочистки стоков процессов никелирования с низкой концентрацией токсичного компонента (до 1 г/л) до уровня предельно допустимых значений (0.5—2 мг/л) — актуальная задача [1]. В настоящее время с целью ее решения большое внимание уделяется созданию комбинированных схем существующих методов, например, ионного обмена и электродиализа (электродеионизация) [2]. Для осуществления процесса электродеионизации (ЭДИ) в камере обессоливания электродеионизационной ячейки располагается ионообменный материал (ИОМ), отделенный от электродных камер ионообменными мембранами. При пропускании очищаемого раствора через слой ИОМ в прямоточном режиме одновременно происходит поглощение ионов никеля ионитом и перемещение сорбированных ионов в камеру концентрирования под действием электрического поля. Одним из основных критериев успешного применения метода ЭДИ для извлечения токсичных двухзарядных ионов из растворов является использование в камере обессоливания соответствующих ИОМ, характеризующихся не только химической стабильностью, но и значительной обменной емкостью, селективностью, а также высокой подвижностью сорбированных ионов [3—7]. Эти критерии выбора материалов определяются, в основном, миграционной составляющей уравнения Нернста—Планка:

$$\bar{N}_{\text{cat}} = zF\bar{D}_{\text{cat}}\bar{C}_{\text{cat}} \text{ grad}E/RT,$$

здесь  $\text{grad}E$  — падение напряжения в слое ионита [8].

В предыдущих исследованиях было показано, что наилучшие результаты очистки растворов, содержащих до 100 мг/л ионов никеля, могут быть достигнуты при использовании механической смеси селективного высокогидратированного неорганического ионита на основе гидрофосфата циркония и сильнокислотного сульфокатионита с низким содержанием сшивающего агента [3]. Применение селективного неорганического ионита в ЭДИ-аппаратах требует постоянного контроля кислотности среды. Присутствие в ионообменной смеси сильнокислотного катионита поддерживает кислотный баланс и высокую скорость переноса ионов в камере обессоливания, при этом снижается интенсивность образования осадков продуктов гидролиза.

В настоящее время значительное внимание уделяется созданию и исследованию органо-неорганических нанокомпозиционных гибридных ионообменных материалов. Сочетание различных по природе веществ обеспечивает наличие у нанокомпозиционных ионитов и мембран комплекса определенных функциональных свойств: высокой обменной емкости, селективности к тем или иным ионам, термостабильности, значительной протонной проводимости и эластичности [9,

10]. Синтез органо-неорганических ИОМ был осуществлен путем целенаправленного модифицирования полимерных сильноокислотных смол селективным наполнителем — гидрофосфатом циркония (ГФЦ) аморфной модификации [11].

Исследование возможности использования органо-неорганических композиционных ИОМ в качестве ионообменного наполнителя камеры обессоливания при электрохимически стимулированном извлечении ионов из разбавленных растворов является целью данной работы.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Известно, что электроперенос ионов в слое ионита происходит только при условии высокой подвижности сорбированных ионов в нем. При этом наибольшая подвижность двухзарядных ионов достигается в слабосшитой ионообменной смоле (порядок коэффициента диффузии  $\text{Ni}^{2+}$  составляет  $10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  [3]). Поэтому в качестве исходной полимерной матрицы использовали сильноокислотную гелевую смолу Dowex-50WX2 (Dow Chemical), содержащую 2 % ДВБ.

Органо-неорганические иониты получали импрегнированием сильноокислотной катионообменной смолы (далее КС, полимерная матрица) раствором, содержащим  $\text{ZrOCl}_2$  ( $1000 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ). ГФЦ в матрице осаждали раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $1000 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ), иониты промывали деионизированной водой, слой наполнителя удаляли с внешней поверхности гранул при ультразвуковой обработке с использованием диспергатора Bande Lin. Образцы высушивали при 298 К в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$  до постоянной массы [11]. Указанные процедуры осуществляли многократно, иониты маркировали согласно номеру цикла синтеза. Характеристики ионитов определяли в соответствии с [12]. ТЭМ-изображения поперечного разреза гранул получали при помощи трансмиссионного микроскопа Jeol JEM 1230.

Для импедансных измерений насыпного слоя ионитов в H- и Na-формах использовали призматическую ячейку с платиновыми электродами, жидкой фазой служила деионизированная вода, электропроводность которой составляла  $3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ . Необменно сорбированный электролит был предварительно удален из фазы ионитов. Измерения проводили в диапазоне частот  $10^{-2}$ — $10^6$  Гц с помощью импедансной системы

Autolab. Электропроводность объема материала определяли по положению широкого плато спектра действительной составляющей адмиттанса.

Электродеионизацию изучали при помощи установки, состоящей из трехсекционной электродиализной ячейки, трех независимых жидкостных цепей, источника тока и измерительных приборов (рис. 1) [3]. В боковых отделениях ячейки находились платиновые электроды, а в цент-

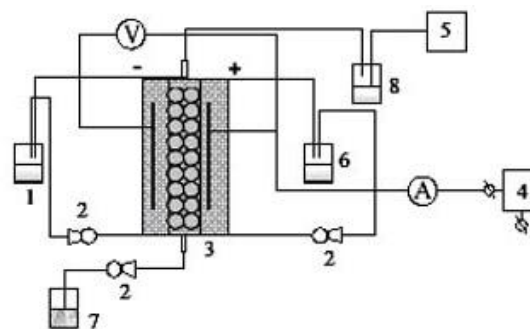


Рис. 1. Электродиализационная установка: 1 — анодный резервуар; 2 — насосы; 3 — электродиализационная ячейка; 4 — источник тока; 5 — рН-метр; 6 — катодный резервуар; 7 — резервуар с исходным раствором; 8 — резервуар для диализата.

ральном отделении располагался слой ионита. Эффективная площадь мембран и электродов составляла  $14 \text{ см}^2$ , а толщина слоя ионита — 1 см. Электродные отделения были отграничены от камеры обессоливания двумя катионообменными гомогенными мембранами Nafion 117 (DuPont). Комбинированный раствор, содержащий ионы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , из резервуара на входе в прямоточном режиме подавали в центральное отделение. Через электродные отделения циркулировали растворы, содержащие  $1000 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (анолит) и  $\text{HCl}$  (католит) со скоростью  $1.67 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Объем растворов кислот в каждом отделении составлял  $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ . Электродеионизационную очистку растворов осуществляли в режиме стабилизации напряжения. Через фиксированные промежутки времени отбирали пробы из катодного и анодного отделений, а также на выходе из центрального отделения.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** Модифицирование катионообменной смолы неорганическим ионитом приводит к трансформации пористой структуры полимера под влиянием агре-

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных ионитов

| Параметры                                                 | Маркировка образца |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                           | ПМ                 | 1     | 2     | 3     | 4     |
| Количество циклов последовательных введений ГФЦ в матрицу | 0                  | 1     | 3     | 5     | 8     |
| Прирост массы воздушно-сухого ионита, %                   | 0                  | 6.30  | 12.70 | 31.08 | 40.14 |
| Изменение объема при набухании, %                         | 450                | 137.5 | 87.2  | 102   | 66.67 |
| ПОЕ <sub>Na</sub> , ммоль·см <sup>-3</sup>                | 0.57               | 0.16  | 1.06  | 1.78  | 1.79  |
| Электропроводность, Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>     | 0.20               | 0.21  | 0.27  | 0.42  | 0.70  |

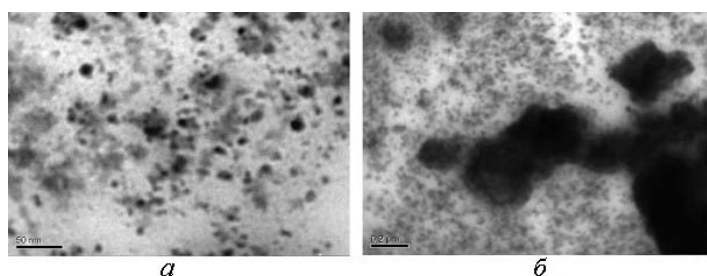


Рис. 2. ТЭМ-изображения наночастиц (а) и агрегатов (б) органо-неорганического ионита

гатов наночастиц ГФЦ. По данным трансмиссионной электронной микроскопии (рис. 2) установлено, что наночастицы ГФЦ находятся в полимерной матрице как в нативной форме (14—30 нм), так и в виде агрегатов, размером до нескольких микрон: при этом неагрегированные большие частицы находятся в кластерах, локализованных в гелевой фазе полимерного ионита, а агрегаты наночастиц располагаются в межгелевых промежутках [13].

Наноразмерность частиц ГФЦ, осажденных в катионообменной смоле, приводит к изменению функциональных свойств ИОМ: обеспечивает высокую скорость ионного обмена и сорбционное сродство к ионам *d*-металлов [14]. Селективность композитов возрастает с увеличением содержания в них ГФЦ, а оптимальное количество циклов модифицирования составляет 7-8. Характеристики синтезированных ионитов представлены в табл. 1.

В ходе электродеионизации при использовании органо-неорганического ионита после восьмого цикла введения неорганического компонента исследовано извлечение ионов Ni<sup>2+</sup> из комбинированных растворов, содержащих ионы жесткости. Для предотвращения выпадения осадка

раствор подкисляли до pH 2,7. Перенос ионов через раствор изучали при замене ионита на инертные стеклянные частицы.

Типичная зависимость концентрации Ni<sup>2+</sup> в католите ( $n_{Ni,k}$ ) от времени представлена на рис. 3. При  $\tau > 3600$  с указанную зависимость можно аппроксимировать линейным полиномом.

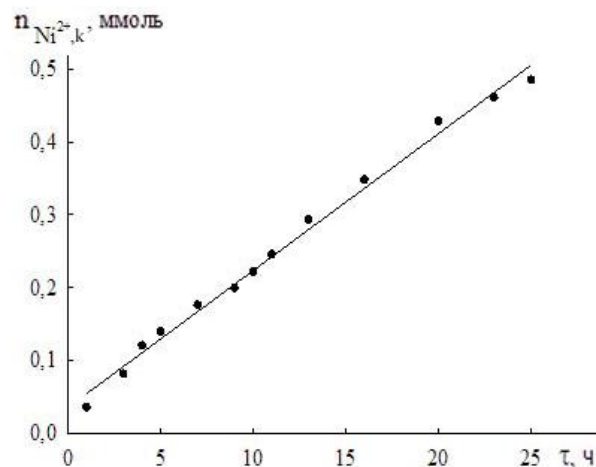


Рис. 3. Зависимость содержания Ni<sup>2+</sup> в католите от времени.

Поток ионов Ni<sup>2+</sup> через катионообменную мембрану определяется из выражения:

$$N_{Ni,m} = \frac{1}{S} \frac{dn_{Ni,k}}{dt}, \quad (1)$$

где *S* — эффективная площадь мембраны, поток находили из угла наклона прямой  $n_{Ni,k} - \tau$ .

Предельный ток для каждого катиона ( $i_{пр,cat}$ ) находили из уравнения:

$$i_{пр,cat} = z_{cat} \left( 1 + \frac{|z_{cat}|}{|z_{an}|} \right) F k_{cat} C_{cat}. \quad (2)$$

Здесь  $k_{\text{cat}}$  — коэффициент массопереноса, рассчитанный по формуле [6]:

$$\frac{k_{\text{cat}} \bar{d}}{D} = 1.52 \left( w \frac{\bar{d}}{v} \right)^{0.55} \left( \frac{v}{D} \right)^{0.33}, \quad (3)$$

где  $w$  — линейная скорость раствора;  $D$  — коэффициент диффузии катионов в растворе;  $\bar{d}$  — диаметр гранул;  $v$  — вязкость.

Предельный ток — это сумма величин, рассчитанных из уравнения (2) для всех катионов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ).

Функция ионита состоит прежде всего в преодолении диффузионных ограничений, возникающих во время электролиза или мембранного электролиза слабоконцентрированных растворов: в этом случае поток ионов через мембрану не может превышать значение  $\left(1 + \frac{|z_{\text{cat}}|}{|z_{\text{an}}|}\right) k_{\text{cat}} C_{\text{cat}}$ .

Для разных условий экспериментов рассчитывали выход по току согласно уравнению:

$$\text{BT} = \frac{zFdn_{\text{Ni},k}}{Id\tau}, \quad (4)$$

где  $I$  — ток в ячейке, А;  $n_{\text{Ni},k}$  — изменение количества ионов Ni в католите (моль) за время  $\tau$ , с.

Процесс ЭДИ исследовали при соотношении  $i/i_{\text{пр}} > 1$  (при напряжении 10 В, то есть при  $\text{grad}E = 820 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ , так как потенциал электродов, определенный по двухэлектродной схеме, составлял 1.8 В). Это соотношение варьировали, изменяя скорость потока раствора (коэффициент массопереноса), при этом изменялась концентрация  $\text{H}^+$  в диализате (табл. 2). С увеличением скорости по-

дачи раствора происходило уменьшение соотношения  $i/i_{\text{пр}}$ .

Во время процесса ЭДИ перенос в слое ионита непрерывен только в том случае, если скорость ионного обмена равна скорости переноса ионов в отделение концентрирования. Тогда концентрация ионов в ионите не изменяется во времени. Однако при прямоточной подаче раствора увеличение величины  $w$  приводит к росту концентрации катионов в ионите, которая соответствует равности этих скоростей (табл. 2). Одновременно уменьшается содержание  $\text{H}^+$  в ионите: этих ионов оказывается недостаточно для компенсации  $\text{OH}^-$ , образованных на границе раздела ионит—раствор. Как результат, в отделении обессоливания интенсифицируется образование осадка. При высоком содержании катионов в ионите поток  $\text{Ni}^{2+}$  в отделение концентрирования равен потоку, полученному при замене ионита на инертные стеклянные частицы ( $7.1 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ): перенос происходит только через раствор. Образование осадка на поверхности гранул приводит к тому, что ионит теряет функцию среды, в которой происходит электроперенос: частицы ионита играют роль турбулизатора потока раствора и коллекторов, на которых происходит образование осадка.

При более низкой скорости подачи раствора (большем содержании катионов  $\text{H}^+$  в ионите) повышается также соотношение  $N_i/C_i$  (где  $C_i$  — концентрация ионов в исходном растворе,  $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ). Таким образом, в отделении концентрирования происходит перенос преимущественно ионов  $\text{Ni}^{2+}$  (рис. 4), соответственно увеличи-

вается степень извлечения этих ионов. Соотношение суммарной концентрации ионов жесткости в диализате к концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  ( $(C'_{\text{Ca}} + C'_{\text{Mg}})/C'_{\text{Ni}}$ ) увеличивается с уменьшением скорости раствора.

Зависимости  $N_{\text{Ni}}$  и  $(C'_{\text{Ca}} + C'_{\text{Mg}})/C'_{\text{Ni}}$  от линейной скорости подачи раствора представлены на рис. 5. Указанные зависимости демонстрируют максимум, соответствующий  $i/i_{\text{пр}} = 3.3$  ( $w = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Вероятно, максимум — результат конкурирующего влияния двух факторов: уплотнения слоя ионита,

Т а б л и ц а 2

**Влияние скорости подачи раствора на характеристики электродеионизации многокомпонентного никельсодержащего раствора** (исходный раствор:  $\text{Ni}^{2+} - 0.7$ ,  $\text{Ca}^{2+} - 0.9$ ,  $\text{Mg}^{2+} - 0.3 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ , pH 2.8)

| $w \cdot 10^{-4}, \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$<br>(об.ч $^{-1}$ ) | $i, \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ | $i/i_{\text{пр}}$ | BT, % | Степень извлечения $\text{Ni}^{2+}$ , % | pH диализата | $\bar{C}_{\text{Ni}}$ | $\bar{C}_{\text{H}}$ |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-------|-----------------------------------------|--------------|-----------------------|----------------------|
|                                                                     |                                    |                   |       |                                         |              |                       | моль·м $^{-3}$       |
| 4.16 (30)                                                           | 118                                | 3.4               | 6.8   | 30                                      | 2.2          | 31.2                  | 1605                 |
| 8 (60)                                                              | 120                                | 3.3               | 9.2   | 38                                      | 2.3          | 55.2                  | 1585                 |
| 12 (90)                                                             | 111                                | 2.9               | 8.5   | 33                                      | 2.3          | 63                    | 1452                 |
| 16 (120)                                                            | 100                                | 2.5               | 7.4   | 19                                      | 2.4          | 72                    | 1319                 |
| 20 (150)                                                            | 92                                 | 1.3               | 7.5   | 31                                      | 2.4          | 90                    | 1262                 |

Т а б л и ц а 3

**Влияние pH раствора на характеристики электродеионизации многокомпонентного никельсодержащего раствора** (исходный раствор:  $\text{Ni}^{2+} - 0.3$ ,  $\text{Ca}^{2+} - 0.9$ ,  $\text{Mg}^{2+} - 0.3$  моль·м<sup>-3</sup>)

| pH <sub>исх</sub> | $\bar{N}_{\text{Ni}} \cdot 10^5$ ,<br>моль·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup> | $i$ , А/м <sup>2</sup> | $i/i_{\text{пр}}$ | $\frac{C'_{\text{Ca}} + C'_{\text{Mg}}}{C'_{\text{Ni}}}$ | $\bar{N}_i/C_i$ |     |     | $\text{Ni}^{2+} *$ | ВТ |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------|-----------------|-----|-----|--------------------|----|
|                   |                                                                             |                        |                   |                                                          | Ni              | Ca  | Mg  |                    |    |
| 7.0               | 3.5                                                                         | 26                     | 0.68              | 5.6                                                      | 1.2             | 0.8 | 0.7 | 43                 | 26 |
| 2.8               | 3.6                                                                         | 39                     | 1.0               | 4.0                                                      | 1.3             | 0.6 | 0.4 | 47                 | 18 |

\* Степень извлечения  $\text{Ni}^{2+}$ .

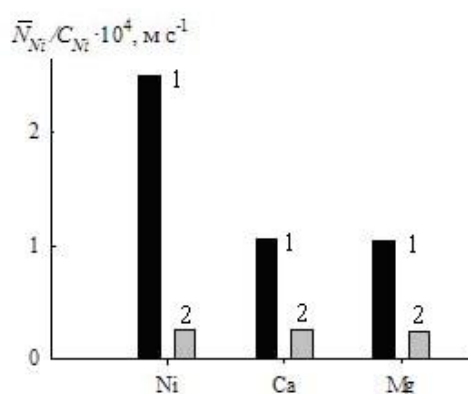


Рис. 4. Диаграмма изменения соотношения потока ионов в ионите к их концентрации в исходном растворе. Скорость подачи раствора  $4.16 \cdot 10^{-4}$  (1) и  $2.0 \cdot 10^{-4}$  м·с<sup>-1</sup> (2).

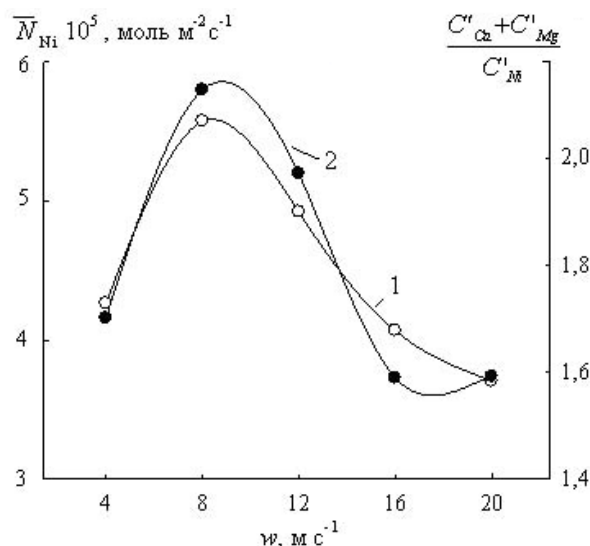


Рис. 5. Зависимости потока ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в катод (1) и соотношения  $(C'_{\text{Ca}} + C'_{\text{Mg}})/C'_{\text{Ni}}$  в диализате (2) от линейной скорости подачи раствора.

что приводит к уменьшению сопротивления на границе раздела ионит—раствор, и уменьшения содержания  $\text{H}^+$  в ионите, а соответственно, и интенсификации образования осадка [15]. Последний процесс происходит даже при  $i \rightarrow i_{\text{пр}}$ .

Необходимо отметить, что при использовании органо-неорганического ионита в качестве межмембранного наполнителя кислотность исходного раствора практически не влияет на поток ионов через катионообменную мембрану (табл. 3). Это является существенным отличием органо-неорганического композита от индивидуального ионита [16], для которого было установлено, что поток ионов увеличивается в 1,3 раза при снижении pH исходного раствора с 6 до 2. В нашем случае зафиксировано даже некоторое увеличение выхода по току  $\text{Ni}^{2+}$  при переходе от кислого к нейтральному раствору. Кроме того, независимо от значения pH наибольшее соотношение  $\bar{N}_i/C_i$  достигается для ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . А для ионов жесткости при снижении pH с 7 до 2.7 наблюдается увеличение указанного соотношения. Это, очевидно, обусловлено ослаблением ионообменной способности слабокислотного ГФЦ с уменьшением pH раствора.

При концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в комбинированном растворе  $1.2$  моль·м<sup>-3</sup> и выше ионит не устраняет диффузионные ограничения, так как  $i/i_{\text{пр}} < 1$ . С уменьшением содержания  $\text{H}^+$  в ионите происходит интенсификация образования осадка на поверхности ионита и катионообменной мемbrane. При этом ухудшается избирательность извлечения  $\text{Ni}^{2+}$  по сравнению с ионами жесткости, хотя поток  $\text{Ni}^{2+}$  в камеру концентрирования увеличивается, очевидно, благодаря переносу этих ионов через раствор (рис. 6, а). Степень извлечения  $\text{Ni}^{2+}$  закономерно уменьшается с увеличени-

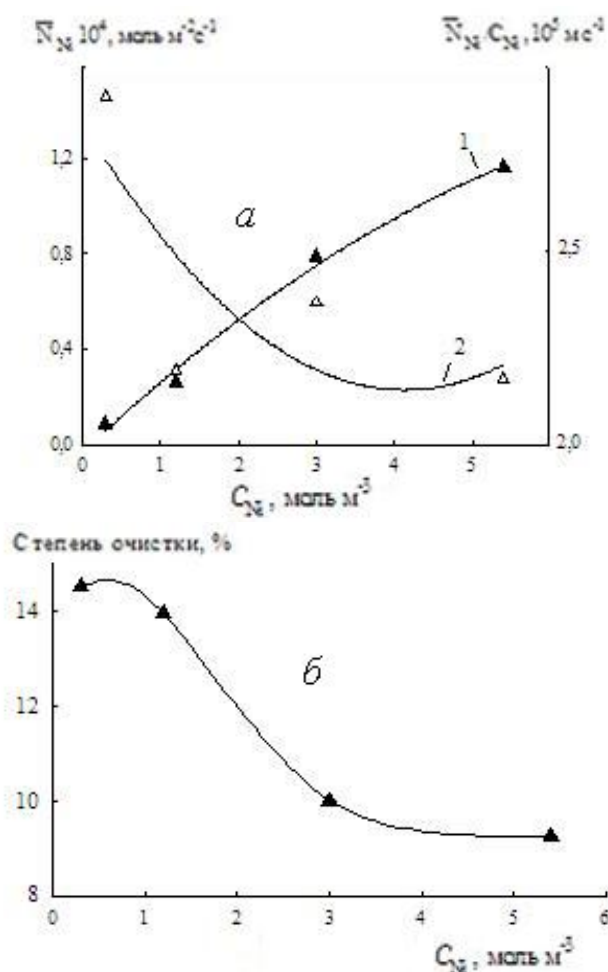


Рис. 6. Зависимости потока ионов  $Ni^{2+}$  в катодит  $N_{Ni}$  (1) и соотношения  $\bar{N}_{Ni}/C_{Ni}$  (2) от концентрации раствора (а); степени очистки от концентрации исходного раствора (б).

ем концентрации этих ионов в исходном растворе (рис. 6, б).

**ВЫВОДЫ.** На основе полученных результатов можно сделать вывод, что электродеионизационное извлечение ионов  $Ni^{2+}$  из комбинированных растворов эффективно только при концентрации, которая не превышает  $0.7 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ . Увеличение величины линейной скорости пропускания исходного раствора выше  $8 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  приводит к повышению концентрации катионов в ионите и интенсификации процессов образования осадков на поверхности гранул ионита.

Наиболее благоприятными условиями применения органо-неорганического ионита на основе слабосшитой смолы и гидрофосфата цир-

кония в электродеионизационной ячейке является проведение процесса в условиях  $i/i_{пр}=1$ . Однако даже при оптимальных условиях степень извлечения не обеспечивает содержание  $Ni^{2+}$  в диализате ниже ПДК. Таким образом, необходима доочистка раствора, которая может быть реализована с помощью многоступенчатого (каскадного) аппарата, в котором на втором этапе может быть использован органо-неорганический композит на основе среднесшитой смолы, характеризующийся большим сродством к ионам d-металлов и более высокой электропроводностью по сравнению с ионитом на основе слабосшитой смолы.

**РЕЗЮМЕ.** Наноконпозиційні органо-неорганічні іоніти отримані шляхом модифікування сильно-кислотної слабкозшитої гелевої смоли аморфним гідрофосфатом цирконію. Встановлено, що наноконпозиції містять як нативні наночастинки неорганічного компоненту, так і їх агрегати. Досліджено можливість використання синтезованого композиту для електрохімічно стимульованих процесів вилучення іонів нікелю із розчинів низької концентрації у присутності сольового фону іонів жорсткості. Визначено вплив умов процесу на кількісну оцінку електропереносу іонів нікелю до камери концентрування. Показано, що транспорт іонів відбувається через фазу іоніту в умовах низької швидкості подачі розчину та концентрації токсичного іона до  $0.7 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ .

**SUMMARY.** Nanocomposite organic-inorganic ion exchangers were synthesized by modifying of a strongly acidic flexible gel resin with amorphous zirconium phosphate. It was found that the nanocomposites contain both single and aggregated nanoparticles of inorganic component. The possibility of using of the composite in electrochemically stimulated processes of nickel ions extraction from low concentrated solutions in the presence of background hardness ions was studied. The influence of process conditions on the quantitation of nickel ion electromigration to the chamber concentration was determined. It was shown that the transport of ions through the resin phase occurs even under low flow rate of the solution and the concentration of toxic ions of  $0.7 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fenglian Fu, Qi Wang // J. Environmental Manag. -2011. -92, № 3. -P. 407—418.
2. Abdelaziz Smara, Rachid Delimi, Eric Chainet, Jacqueline Sandeaux // Sep. and Purif. Techn. -2007. -57, № 1. -P. 103—110.

3. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В. // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, № 3. -С. 418—424.
4. Grebenyuk V.D., Linkov V.M., Linkov N.A. et al. // J. Appl. Electrochem. -1998. -**28**, № 11. -Р. 1189—1193.
5. Ganzi G., Jha A.D., Di Mascio F. et al. // Ultrapure Water J. -1997. -**14**, № 6. -Р. 64—69.
6. Walsh F.A. First Course in Electrochemical Engineering. -London, UK: Alresford Press, 1993.
7. Koene L., Janssen L.J.J. // Electrochim. Acta. -2001. -**47**, № 5. -Р. 695—703.
8. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И. // Успехи химии. -2003. -**72**, № 5. -С. 438—470.
9. Hybrid materials; synthesis, characterization, and applications / Ed. by Guido Kickelbick. -New York: Wiley-VCH, 2007.
10. Alberti G., Casciola M., Capitani D. et al. // Electrochim. Acta. -2007. -**52**, № 28. -Р. 8125—8132.
11. Пат. № 97184 Україна, МПК В 01 J 20/00, В 01 J 39/00, В 82 В 1/00. -Опубл. 10.01.2012; Бюл. № 1.
12. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. -М.: Мир, 1985. -Т. 1.
13. Пономарева Л.Н., Дзязько Ю.С., Беяков В.Н. и др. // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 4. -С. 80—86.
14. Дзязько Ю.С., Пономарева Л.Н., Вольфкович Ю.М. и др. // Журн. физ. химии. -2012. -**86**, № 6. -С. 1019—1025.
15. Grebenyuk V.D., Linkov V.M., Linkov N.A., Smit J.J. // J. Appl. Electrochem. -1998. -**28**, № 11. -Р. 1189—1193.
16. Spoor P.B., Grabovska L., Koene L. et al. // Chem. Eng. J. -2002. -**89**, № 1—3. -Р. 193—202.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 01.12.2012

Л.Л.Лысенко, А.Э.Шен, Е.Ф.Рында, Н.А.Мищук

## ДЕТОКСИКАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ХЛОРБЕНЗОЛОМ, ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследованы закономерности изменения pH и скорости электроосмотического течения через очищаемую тонкодисперсную глинистую почву при варьировании параметров электрокинетической обработки. Установлены основные зависимости распределения остаточного хлорбензола по длине загрузки от pH и интегрального объема электроосмотического раствора, прошедшего через обрабатываемую почву. Показано, что электрогидродинамическое регулирование pH порового раствора позволяет повысить скорость и степень удаления хлорбензола. Изучено влияние величины электрического поля на эффективность детоксикации почвы и обоснована целесообразность использования его низких значений. Разработанная методика позволяет удалять не менее 96 % введенного в почву хлорбензола.

**ВВЕДЕНИЕ.** Постоянное увеличение производства органических веществ, их использование в различных сферах деятельности человека приводит к существенному возрастанию антропогенного давления на окружающую среду, в частности к накоплению в одной из ее основных составляющих – почве. Гидрофобные органические соединения, помимо своей токсичности, обладают некоторыми свойствами, выделяющими их из общего ряда загрязнений. Главные из них — низкая водорастворимость, высокое сродство к почвенным компонентам, малая скорость массопереноса, ограничивающая процесс биодеградации и, как следствие, закрепление в почве на продолжительный период [1—3]. При этом сохраняется возможность медленного выщелачивания в грунтовые воды, в результате чего эти соединения становятся источником постоянного вторичного загрязнения. На время их нахождения в почве, помимо температуры, pH почвенного раствора, взаимодействия с другими токсикантами, влияет ее тип и структура [3, 4].

Тонкодисперсные глинистые почвы являются одним из самых сложных объектов для удаления из них гидрофобных органических соединений. С одной стороны, этот тип почв наиболее склонен к удержанию поступающих в него загрязнений, обусловленному большой удельной поверхностью, обладающей специфическими свойствами. С другой стороны, в силу высоких значений гидродинамического и аэродинамического сопротивлений, выбор метода очистки крайне ограничен. Электрокинетическая очист-

ка является тем способом, для которого наличие у тонкодисперсных глинистых почв специфических свойств обеспечивает его эффективность при удалении незаряженных органических соединений. Отметим, что поскольку этот метод очистки почв достаточно энергоемкий, его применение целесообразно при высоких концентрациях загрязнений и ограниченных площадях их распространения, например, в промышленных зонах.

**ОСНОВЫ И ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА.** Метод основан на наложении на обрабатываемую почву внешнего электрического поля, что вызывает возникновение в поровом растворе нескольких процессов, одним из которых является электроосмос. Подробно принципы электрокинетической обработки и факторы, влияющие на ее эффективность, описаны в работе [5]. Здесь же отметим, что для глинистых почв характерен высокий электрокинетический потенциал ( $\xi$ -потенциал), обеспечивающий интенсивный электроосмотический транспорт незаряженных органических соединений и высокую степень очистки.

Однако электрокинетический потенциал для одной и той же почвы не является постоянной величиной и изменяется в зависимости от pH порового раствора. Поведение электрокинетического потенциала, прежде всего, связано с поверхностным зарядом одной из основных составляющих глинистых почв — каолинита. Как пример, можно привести изменение  $\xi$ -потенциала каолинита, производства фирмы Sigma, для которого

при pH 2 электрокинетический потенциал равен +2 мВ, а при pH 10 изменяет знак и достигает –38 мВ [6]. Из сказанного следует, что максимальная степень очистки может быть достигнута при наличии щелочной реакции порового раствора, обеспеченной, например, предварительным введением гидроксил-ионов.

Одна из основных проблем, возникающих в процессе электрообработки, — образование в результате электродных реакций водород- и гидроксил-ионов, приводящее к изменению начального значения pH порового раствора [5]. Гидроксил-ионы, генерирующиеся на катоде, движутся под действием поля к аноду, водород-ионы, генерирующиеся на аноде, движутся к катоду, соответственно pH со стороны катода повышается, со стороны анода понижается, а в том месте, где происходит встреча гидроксил- и водород-ионов, сопровождающаяся взаимной нейтрализацией, остается без изменений (рис. 1,а).

Теоретически плоскость рекомбинации водород- и гидроксил-ионов должна находиться на расстоянии около одной трети от катода и двух третей от анода, поскольку электромиграционная подвижность водород-ионов примерно в 1.8 раза выше, чем гидроксил-ионов. Хотя на практике она может быть смещена в ту или иную сторону в зависимости от наличия буферности у почвы, при этом характер профиля будет сохраняться. Пока формирующийся профиль pH лежит в интервале значений, превышающих величину pH, соответствующую точке нулевого заряда (рис. 1,а, кривая 2), наблюдается только неравномерность электроосмотического потока, направленного от анода к катоду, связанная с локальными неоднородностями электрокинетического потенциала и электропроводности, изменение которой приводит к перераспределению напряженности поля.

По мере понижения pH со стороны анода значение электрокинетического потенциала в этой области уменьшается и может достигнуть точки нулевого заряда (рис. 1,а, кривая 3). Дальнейшее движение водород-ионов по объему почвы и понижение pH приведет к смещению точки нулевого заряда в сторону катода, а ближе к аноду электрокинетический потенциал поменяет свой знак на противоположный (рис. 1,а,б, кривая 4), что вызовет изменение направления электроосмотического потока. В результате вокруг точки нуле-

вого заряда может возникнуть зона осушки, нарушится неразрывность электроосмотического потока, а вместе с этим прекратится и удаление незаряженных органических соединений.

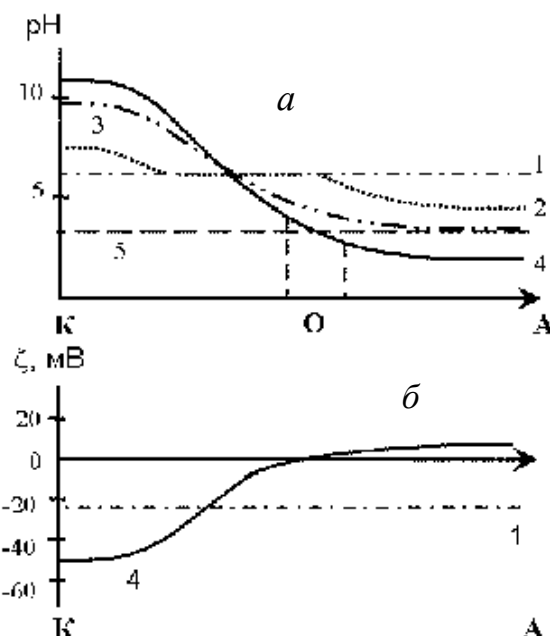


Рис. 1. Схема распределения pH (а) и электрокинетического потенциала (б) в межэлектродном пространстве: 1 – до электрообработки; 2, 3 – в процессе электрообработки; 4 – по окончании электрообработки; 5 – значение pH, соответствующее точке нулевого заряда. К – катод, А – анод, О – зона осушки.

Таким образом, для успешного осуществления электрокинетической очистки должна быть решена задача, состоящая из двух частей: во-первых, необходимо создать такой профиль pH порового раствора, который обеспечит максимально возможное значение электрокинетического потенциала (равномерную сильнощелочную реакцию по всему объему обрабатываемой почвы), а, соответственно, и электроосмотического потока, во-вторых, поддержать этот профиль до окончания очистки. Из сказанного выше следует, что электродные реакции на катоде могут обеспечить решение первой части задачи, а именно служить источником гидроксил-ионов для получения высоких значений pH. При этом для реализации второй части необходимо не допустить попадания в почву водород-ионов, генерирующихся на аноде. Существуют два основных подхода к данной проблеме: реагентный (введение

в анодную камеру соединений, препятствующих понижению pH) [7, 8] и технический (специальные конструкции электродных систем) [9]. На практике в основном используется введение в анодную камеру растворов щелочей, нейтрализующих водород-ионы, выделяющиеся на аноде.

Для того чтобы избежать работы с химически агрессивным соединением, нами предложена модификация электрокинетического метода, позволяющая поддерживать требуемое значение pH порового раствора за счет предотвращения попадания водород-ионов в обрабатываемую почву путем их гидродинамического удаления из анодной камеры [10]. Подробный теоретический анализ процессов, протекающих в электродных камерах, влияние параметров ведения электрообработки на получаемый профиль pH и, соответственно, на скорость электроосмоса приведены в работах [11, 12]. Здесь же отметим, что результат достигается за счет регулирования скорости прокачивания нейтрального раствора электролита через электродные камеры.

В данной работе рассмотрена возможность удаления из почвы с помощью модифицированного электрокинетического метода хлорбензола — представителя хлорорганических соединений, составляющих одну из основных групп гидрофобных незаряженных органических веществ, подлежащих детоксикации. Хлорбензол является важным органическим растворителем, используется как обезжиривающее средство, кроме того, он применяется в органическом синтезе, например, пестицидов, фенола, а также является полупродуктом в производстве дихлорбензолов и некоторых красителей [13].

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.** Электроосмотический транспорт хлорбензола и эффективность очистки почвы при различных параметрах ведения процесса исследовали, используя экспериментальную установку, основными блоками которой являются электрохимическая ячейка (1) с подсоединенными к ней источником питания (6) и амперметром (7), две емкости (2) с раствором минеральной соли (0,1 н.  $\text{NaNO}_3$ ) и два насоса (3), емкость (4) с раствором поверхностно-активного вещества (ПАВ), микробюретка (5) для измерения объема электроосмотической жидкости, прошедшей через почву (рис. 2).

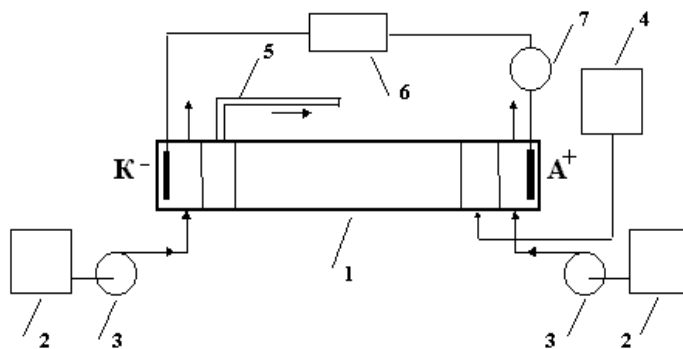


Рис. 2. Принципиальная схема установки: 1 — электрохимическая ячейка; 2 — емкость для раствора электролита; 3 — насос; 4 — емкость для раствора ПАВ; 5 — микробюретка; 6 — источник питания; 7 — амперметр.

Электрохимическая ячейка состояла из двух электродных камер с платиновыми электродами, центральной камеры, заполняемой почвой, камеры подвода раствора ПАВ и камеры отвода электроосмотического потока.

Использование раствора ПАВ обусловлено необходимостью перевода гидрофобного хлорбензола в водорастворимое состояние, доступное для переноса электроосмотическим потоком. Определение влияния вида ПАВ на эффективность десорбции гидрофобных органических соединений в поровый раствор является задачей отдельных исследований ([14, 15]), в данной работе выбран 0.01 М водный раствор полиэтиленгликоля моно(тетраметилбутанол) фенилового эфира (торговая марка Тритон X-100). Емкость с раствором ПАВ также используется для того, чтобы исключить влияние перепадов гидростатического давления на скорость электроосмоса в исследуемой системе. Для этого уровень раствора в емкости в течение эксперимента поддерживается на одной высоте с микробюреткой.

Емкости с раствором  $\text{NaNO}_3$  и насосы служат для гидродинамического регулирования pH обрабатываемой почвы. Расчеты критической скорости прокачивания раствора электролита при данных геометрических параметрах ячейки (высота — 2.8 см, ширина — 2.3 см, расстояние от электродов до почвы 1.0 см) и напряженности поля 3 В/см, приведенные в работах [11, 12], показали, что все водород-ионы удаляются из анодной камеры при скорости прокачивания больше 210, а все гидроксил-ионы — больше  $85 \text{ см}^3/\text{ч}$ . Исходя из этого скорости прокачивания поддер-

живались на уровне 250 и 30 см<sup>3</sup>/ч для анодной и катодной камер соответственно, что гарантированно не допускало проскока в каолинит водород-ионов при обеспечении сквозного транспорта гидроксил-ионов. При изменении напряженности электрического поля критическая скорость прокачивания уменьшается или увеличивается прямо пропорционально его величине.

В качестве модельной почвы использовали Глуховецкий каолинит с невысокой полной обменной емкостью (1.3 мг-экв/100 г) и практически нейтральным рН водной вытяжки (рН 6.37) при отсутствии буферности и органических веществ. Выбор обусловлен желанием минимизировать влияние свойств почвы на динамику установления профиля рН (данный вопрос рассмотрен в работе [12]), а также избежать дополнительного закрепления загрязнения органической составляющей почвы.

Для обеспечения равномерного распределения хлорбензола перед его введением каолинит увлажняли диэтиловым эфиром, тщательно перемешивали и высушивали при 40 °С до полного удаления эфира. Среднее исходное содержание хлорбензола составляло  $4.0 \pm 0.5$  мг/г. За сутки до проведения эксперимента каолинит увлажняли раствором ПАВ до 39 % влажности, обеспечивающей необходимую пластичность для равномерной загрузки экспериментальной ячейки и достаточную для обработки электропроводность.

Концентрацию хлорбензола определяли хроматографическим методом, для чего его извлекали из пробы каолинита путем перегонки с водяным паром, а затем экстрагировали гексаном. Количество, содержащееся в пробе, рассчитывали методом абсолютного градуирования с построением градуировочной зависимости площади хроматографического пика от концентрации стандартного раствора хлорбензола. В связи со значительной летучестью хлорбензола его исходное содержание определяли непосредственно перед загрузкой в электрохимическую ячейку. По окончании электрокинетической очистки проводили послойное определение остаточного содержания хлорбензола.

**ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА ХЛОРБЕНЗОЛА.** Для определения влияния рН межпочвенного раствора и параметров ведения процесса электрообработки на электроосмотический перенос

хлорбензола, а также для подтверждения эффективности предложенного модифицированного метода электрокинетической очистки были проведены серии экспериментов в потенциостатическом режиме: без регулирования рН при напряженности электрического поля 3 В/см; с регулированием рН при напряженности электрического поля 3 и 1.5 В/см.

Особенности поведения электроосмоса во времени, связанные с формированием профиля рН, изменением электропроводности дисперсной системы и, соответственно, с перераспределением напряженности электрического поля при электрообработке почвы, незагрязненной гидрофобными органическими соединениями, описаны в предыдущих исследованиях [11]. Существует вероятность, что в экспериментах по очистке каолинита от хлорбензола с использованием Тритона X-100 в качестве десорбирующего агента скорость электроосмотического потока будет несколько меньше в результате снижения электрокинетического потенциала дисперсных частиц, однако общие тенденции должны сохраняться.

Для подтверждения необходимости регулирования рН при проведении электрокинетической очистки почв от незаряженных органических соединений выполнен эксперимент со скоростями прокачки раствора намного ниже критических значений — 30 см<sup>3</sup>/ч для обеих камер при напряженности поля 3 В/см. В соответствии с изложенными представлениями и ранее полученными результатами к концу 22-часовой электрообработки электроосмос практически прекратился, при этом прошедшие через каолинит 35 см<sup>3</sup> раствора (рис. 3,а, кривая 1) обеспечили вынос 12.3 % исходного хлорбензола.

Следующая группа экспериментов, выполненных также при напряженности поля 3 В/см, была направлена на создание условий, обеспечивающих непрерывный транспорт хлорбензола, то есть на формирование равномерного щелочного профиля рН по всему объему порового раствора. Соответственно с этим скорость прокачки электролита через анодную камеру составила 250, через катодную — 30 см<sup>3</sup>/ч.

Изменение условий проведения процесса привело к тому, что тот же, что и без регулирования, объем электроосмотического раствора (35 см<sup>3</sup>) прошел через каолинит всего за 9 ч, а за одинаковое время обработки (22 ч) объем элек-

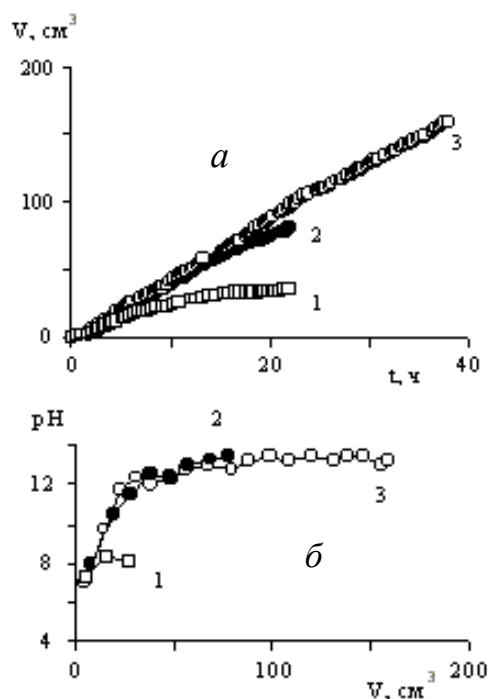


Рис. 3. Интегральное накопление электроосмотической жидкости, прошедшей через каолинит (а), и ее pH (б). 1 – без регулирования pH, 22 ч; 2 – с регулированием pH, 22 ч; 3 – с регулированием pH, 38 ч.

электроосмотического потока увеличился до 80  $\text{cm}^3$  (рис. 3,а, кривая 2). При этом pH раствора отражает характер его интегрального накопления. Начальные точки как без регулирования pH, так и с его регулированием практически совпадают (рис. 3,б). Это связано с тем, что первые порции электроосмотической жидкости не прошли через весь слой каолинита, а только через прикатодное пространство, pH которого на первоначальном этапе примерно одинаковый. Затем при отсутствии регулирования pH от анода к катоду начинает распространяться кислый фронт, тем самым препятствуя такому же интенсивному возрастанию pH, как в случае его регулирования. Дальнейшая обработка, обусловленная формированием соответствующих профилей, приводит к падению pH в первом случае и к возрастанию во втором.

Для транспорта незаряженных частиц полученная интенсификация электроосмоса имеет большое значение. По окончании эксперимента степень очистки составила 74.7 %. Увеличение продолжительности обработки при сохранении

параметров ведения процесса, обеспечивающих щелочную реакцию порового раствора и, соответственно, увеличение объема электроосмотического потока до 160  $\text{cm}^3$  (рис. 3,б, кривая 3), позволяет повысить степень очистки до 91.3 %.

Распределение остаточного хлорбензола по длине загрузки каолинита при разных объемах прошедшего электроосмотического потока приведено на рис. 4,а. Его характер (максимумы на кривых 1 и 2) отражает нестабильность электроосмотического потока. В первом случае это связано с формированием неоднородного профиля pH в отсутствие его регулирования. Во втором случае это определяется тем, что даже при регулировании pH на первоначальном этапе, пока формируется щелочной профиль pH, также наблюдаются различия локальных значений скорости электроосмоса. Увеличение продолжительности обработки и равномерный электроосмотический поток обеспечивают распределение, представленное кривой 3 (рис. 4,а).

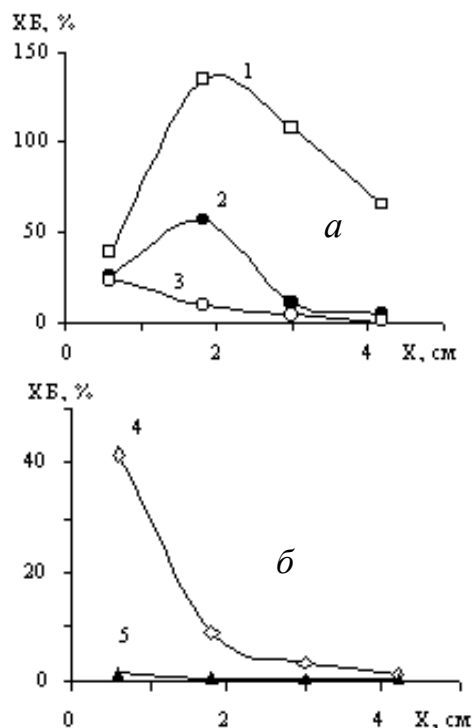


Рис. 4. Распределение остаточного хлорбензола по длине каолинита в направлении от катода к аноду при напряженности поля 3 (а) и 1.5 В/см (б): 1 – без регулирования pH, 35  $\text{cm}^3$ , 22 ч; с регулированием pH: 2 – 80  $\text{cm}^3$ , 22 ч; 3 – 160  $\text{cm}^3$ , 38 ч; 4 – 80  $\text{cm}^3$ , 68 ч; 5 – 160  $\text{cm}^3$ , 125 ч.

Однако, несмотря на высокую степень достигаемой очистки, при напряженности поля 3 В/см ситуация осложняется тем, что в процессе обработки происходит резкое увеличение силы тока, приводящее к росту энергозатрат. К факторам, определяющим такое поведение тока в системе, относится увеличение ее электропроводности по ходу эксперимента в результате замены анионов, находящихся в почвенном растворе на более электромиграционно подвижные гидроксил-ионы и повышение температуры за счет прохождения тока в системе.

Уменьшение напряженности электрического поля не только позволит снизить абсолютное значение силы тока, но и должно привести к замедлению темпов роста электропроводности системы, а значит, и к замедлению увеличения силы тока. Однако при этом скорость электроосмотического потока также замедлится, поскольку его величина прямо пропорциональна напряженности поля. В этом случае для достижения тех же значений степени очистки, что и при более высоких напряженностях, необходимо увеличить время обработки, что может привести к возрастанию энергозатрат. В результате эффективность очистки будет определяться соотношением уменьшения энергозатрат за счет снижения напряженности электрического поля и их возрастания за счет увеличения продолжительности обработки.

С целью выяснения влияния снижения величины электрического поля на эффективность очистки была выполнена серия экспериментов при напряженности 1.5 В/см. Для прохождения 80 см<sup>3</sup> электроосмотического раствора в этом случае понадобилось 68 ч, что примерно в 3 раза больше аналогичного эксперимента при 3 В/см (22 ч). Однако при этом сила тока на протяжении всей обработки не превышала 12 мА, тогда как при 3 В/см это значение к окончанию обработки составило 300 мА, что однозначно свидетельствует о том, что с точки зрения энергозатрат более низкая напряженность электрического поля предпочтительнее. Что касается эффективности удаления хлорбензола, то и степень очистки при более низкой напряженности электрического поля оказалась выше и составила 85.0 % по сравнению с 74.7 % при 3 В/см. Это связано с тем, что при уменьшении скорости электроосмотической промывки возрастает время контакта

раствора ПАВ с каолинитом, что в свою очередь обеспечивает более полную десорбцию хлорбензола в поровый раствор.

Такое различие в совокупности с тем, что на начальных этапах обработки при более низкой напряженности поля разница локальных значений скорости электроосмоса меньше, приводит и к изменению характера распределения остаточного хлорбензола по длине обрабатываемой загрузки — на кривой исчезает максимум по сравнению с аналогичным распределением при 3 В/см (рис. 4, кривые 2, 4). При увеличении объема электроосмотического раствора, прошедшего через каолинит, до 160 см<sup>3</sup> общая степень очистки от хлорбензола при 1.5 В/см составила 99.3, что выше по сравнению с 95.8 % при 3 В/см (распределение представлено на рис. 4, б, кривая 5). И хотя абсолютная разница в процентах невелика, однако это более существенный результат, поскольку именно хвостовые количества загрязняющего вещества удаляются гораздо труднее.

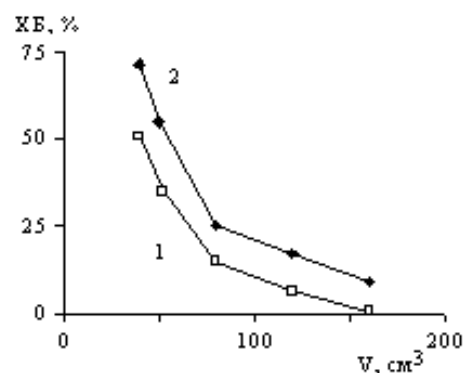


Рис. 5. Зависимость остаточного содержания хлорбензола от объема электроосмотического раствора, прошедшего через каолинит: 1 – 1.5; 2 – 3.0 В/см.

На рис. 5 представлены данные по очистке каолинита от хлорбензола при разных объемах, прошедшего через каолинит электроосмотического раствора, при напряженности поля 1.5 и 3 В/см. Как видно из приведенных кривых, остаточное содержание хлорбензола быстро снижается на первоначальных этапах обработки, что обусловлено его удалением из легкодоступных для ПАВ и электроосмотического потока мест. Дальнейшее извлечение хлорбензола замедляется как за счет снижения его остаточной концентрации, так и из-за сложности извлечения примесей из зазоров между частицами.

Полученные зависимости подтвердили, что снижение напряженности электрического поля, сопровождающееся уменьшением скорости электроосмотического потока, позволяет повысить степень очистки по отношению к его объему, прошедшему через каолинит. И хотя при этом увеличивается время обработки, значительное снижение силы тока обеспечивает выигрыш в энергозатратах на удаление одного и того же количества хлорбензола.

**ВЫВОДЫ.** Полученные закономерности распределения остаточного хлорбензола по длине загрузки при разных напряженностях поля, pH порового раствора и интегральном объеме электроосмотического раствора, прошедшего через обрабатываемую почву, позволили определить оптимальные условия проведения очистки тонкодисперсной глинистой почвы от хлорбензола. В частности, экспериментально доказана эффективность использования электрогидродинамического метода регулирования pH, обеспечивающего высокие значения электрокинетического потенциала и, соответственно, скорости электроосмоса, что способствует интенсификации удаления загрязняющего вещества из тонкодисперсной глинистой почвы. Достигнутые величины общей остаточной концентрации хлорбензола в почве показали, что во всех случаях более эффективной и менее энергоемкой является электроосмотическая очистка при низкой напряженности поля. При этом из почвы удаляется более чем 99 % исходного количества хлорбензола.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено закономірності зміни pH та швидкості електроосмотичної течії через очищений тонкодисперсний глинистий ґрунт при варіюванні параметрів електрокінетичної обробки. Встановлено загальні залежності розподілу залишкового хлорбензолу по довжині завантаження від pH та інтегрального об'єму електроосмотичного розчину, що пройшов через оброблюваний ґрунт. Показано, що електрогидродинамічне регулювання pH порового розчину дозволяє підвищити швидкість та ступінь видалення хлорбензолу. Вивчено вплив величини електричного поля на ефективність детоксикації ґрунту та обґрунтовано доцільність використання його низьких значень.

Розроблена методика дозволяє видалити не менше 96 % введенного в ґрунт хлорбензолу.

**SUMMARY.** A study of patterns of change in pH and the velocity of electroosmotic flow through the purified fine clay soil under variation of parameters of the electrokinetic treatment is performed. The basic patterns of distribution of the residual chlorobenzene along the cell length depending on the pH and integral electroosmotic volume of solution passed through the treated soil are established. It is shown that the electrohydrodynamic adjustment of pH of pore solution improves the rate and degree of chlorobenzene removal. The influence of the electric field strength on the effectiveness of soil detoxification is studied, and the expediency of the use of its lower values is substantiated. The developed method allows to remove at least 96 % of chlorobenzene added to the soil.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Paria S. // Adv. Coll. Interface Science. -2008. -**138**, № 1. -P. 24—58.
2. Kim S.S., Kim J.H., Han S.J. // J. Hazard. Mater. -2005. -**118**. -P. 121—131.
3. Pazos M., Rosales E., Alcántara T. et al. // J. Hazardous Materials. -2010. -**177**, № 1–3. -P. 1—11.
4. Bamforth S.M., Singleton I. // J. Chem. Technol. Biotechnol. -2005. -**80**. -P. 723—736.
5. Acar Y.B., Alshawabkeh A.N. // Environmental Science and Technology. -1993. -**27**, № 13. -P. 2638—2647.
6. Teh E.-Jen, Leong Y.K., Liu Y. et al. // Chem. Engin. Sci. -2009. -**64**, № 17. -P. 3817—3825.
7. Saichek R.E., Reddy K.R. // Chemosphere. -2003. -**51**, № 4. -P. 273—287.
8. Yuan S.-H., Wan J.-Z., Lu X.-H. // J. Environmental Sciences. -2007. -**19**, № 8. -P. 968—976.
9. Shen Z., Chen X., Jia J. et al. // Environmental Pollution. -2007. -**150**, № 2. -P. 193—199.
10. Пат. України. UA 101879. C2. МПК B09C 1/00. -Бюл. № 9. -2013 р.
11. Лысенко Л.Л., Мишук Н.А., Рында Е.Ф. // Химия и технол. воды. -2011. -**33**, № 3. -С. 243—255.
12. Lysenko L.L., Mishchuk N.A. // Colloids and Surfaces, A. -2009. -**333**, № 1–3. -P. 59—66.
13. Gomes H.I., Dias-Ferreira C., Ribeiro A.B. // Chemosphere. -2012. -**87**, № 10. -P. 1077—1090.
14. Alcántara M.T., Gomez J., Pazos M., Sanroman M.A. // J. Hazardous Materials - 2009. -**166**. -P. 462—468.
15. Yang J.-W., Lee Y.-J., Park J.-Y. et al. // Eng. Geology. -2005. -**77**, № 3–4. -P. 243—251.

УДК 678.01:66.095.34:547.539.1

**И.М.Ткаченко, Я.Л.Кобзарь, О.В.Шекера, В.В.Шевченко****АЗОМЕТИНСОДЕРЖАЩИЕ, ФТОРИРОВАННЫЕ В ЯДРО ИЗОМЕРНЫЕ БИСФЕНОЛЫ**

Взаимодействием изомерных ароматических диаминов, содержащих фрагменты тетрафторбензола и октафторбифенила, с салициловым альдегидом получен ряд фторированных в ядро азометинсодержащих бисфенолов как мономеров для получения высокомолекулярных соединений. Методом УФ-спектроскопии изучены оптические свойства синтезированных мономеров, а методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии проведена оценка кислотности их гидроксильных групп.

**ВВЕДЕНИЕ.** Среди высокомолекулярных соединений, обладающих уникальными свойствами, особое место занимают фторированные в ядро ароматические полимеры [1, 2]. Наличие фторированных фрагментов приводит к росту термостабильности полимеров, а также понижению их значений диэлектрической проницаемости, коэффициента преломления и оптических потерь [2]. Такие полимеры содержат в своем составе, как правило, фрагменты гексафторбензола (ГФБ) и/или декафторбифенила (ДФБ) [1–5]. Однако использование индивидуальных ГФБ и ДФБ как мономеров ограничено в основном синтезом на их основе фторированных в ядро полиарилловых эфиров [1]. Поэтому расширение спектра фторированных в ядро полимеров связано с разработкой способов синтеза исходных мономеров, содержащих в своем составе фрагменты ГФБ или ДФБ. Особый интерес среди таких мономеров вызывают бисфенолы, которые широко используются для получения на их основе полиэфиров, полиарилатов и др. [1, 2, 4–8].

Нами развивается направление синтеза различного типа мономеров, в частности бисфенолов, которые содержат в своем составе ядра 1,4-тетрафторбензола (ТФБ) или 4,4'-октафторбифенила (ОФБ), отделенные от функциональных групп феноксильными блоками [5, 6, 9–12]. Такой дизайн мономеров позволяет не только вводить в полимеры перфторированные фрагменты, но и проводить дальнейшую функционализацию как самих мономеров, так и полимеров на их основе по нефторированным ароматическим ядрам. Так, нами были получены фторированные бисфенолы, содержащие аминотетильные [6, 9], аллил-

ные [5, 10], ацетильные [10] и азогруппы [11, 12], а также атомы брома [10].

Особое внимание нами уделяется введению в состав мономеров и соответственно полимеров изомерных фрагментов, что существенно образом сказывается на структуре и свойствах полимеров, таких как растворимость, механическая прочность, термостабильность и др. [4, 7]. В его рамках введение изомерных фрагментов в полимеры достигается как за счет изменения расположения функциональных групп относительно оксифенильных фрагментов исходных мономеров, так и за счет изомерии азогрупп [4, 11, 12].

Для придания фторированным в ядро полимерам электрооптических, люминесцентных, жидкокристаллических свойств, а также способности к комплексообразованию с ионами различных металлов [13–15], представляет интерес ввести в состав указанных бисфенолов азометинные группы.

Известно, что полиазометины (ПАМ), полученные взаимодействием диаминов с диальдегидами (классический способ), как правило, характеризуются низкими молекулярными массами и недостаточной растворимостью, что ограничивает их практическое применение [16]. Синтез ПАМ с использованием готовых азометинсодержащих мономеров представляет собой альтернативный способ получения ПАМ, который позволяет повысить их молекулярные массы и растворимость [17–19].

Цель настоящего исследования — разработка способа синтеза азометинсодержащих бисфенолов, сочетающих в своем составе перфторированные моно- и бифениленовые ядра с изомер-

ным расположением *орто*-азометинфенольных фрагментов, а также изучение оптических свойств и кислотности синтезированных мономеров.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Салициловый альдегид (Merck, 99 %) использовался без предварительной очистки. Исходные диамины 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диил)-*бис*-(окси)]дианилин (ДА-1), 3,3'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диил)-*бис*-(окси)]дианилин (ДА-2), 2,2'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диил)-*бис*-(окси)]дианилин (ДА-3), 4,4'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-*бис*-(окси)]дианилин (ДА-4), 3,3'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-*бис*-(окси)]дианилин (ДА-5) и 2,2'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-*бис*-(окси)]дианилин (ДА-6) синтезировали согласно методике, описанной в работе [20]. Этиловый спирт абсолютизирован непосредственно перед использованием по методике [21].

2,2'-[(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)-*бис*-[окси-4,1-фенилено-нитрилометилиден]]дифенол (АМБ-1). Смесь 1 г (0.00274 моль) ДА-1 и 0.67 г (0.00549 моль) салицилового альдегида кипятили в 15 мл этилового спирта на протяжении 4 ч. После охлаждения реакционной смеси бисфенол отфильтровывали и очищали кипячением в этиловом спирте. Выход 85 %.  $T_{пл} = 148-150^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР, (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 12.99 (с, 2H, OH), 8.96 (с, 2H, CH), 7.66 (д, 2H,  $J = 7.8$  Гц, Ph), 7.47 (д, 4H,  $J = 7.3$  Гц, Ph), 7.42 (т, 2H,  $J = 7.8$  Гц, Ph), 7.34 (д, 1H,  $J = 7.3$  Гц, Ph), 7.24 (д, 3H,  $J = 7.3$  Гц, Ph), 7.01–6.97 (м, 4H, Ph). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3600–3200 (ОН), 2950–2850 (СН), 1618 (–СН=N–), 1514 (Ph), 1285 (Ph–O–Ph), 991 (C–F).

Найдено, %: С 67.63; N 4.78.  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 67.61; N 4.88.

2,2'-[(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)-*бис*-[окси-3,1-фенилено-нитрилометилиден]]дифенол (АМБ-2). Данный мономер с азометиновыми группами в *мета*-положении и фрагментом ГФБ синтезировали аналогично АМБ-1 исходя из ДА-2. Выход 82 %.  $T_{пл} = 169-171^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР, (ДМСО- $d_6$ )  $\delta$ , м.д.: 12.77 (с, 2H, OH), 8.96 (с, 2H, CH), 7.67 (д, 2H,  $J = 7.3$  Гц, Ph), 7.50 (т, 2H,  $J = 7.8$  Гц, Ph), 7.45 (т, 2H,  $J = 7.8$  Гц, Ph), 7.3 (с, 2H, Ph), 7.22 (д, 2H,  $J = 7.3$  Гц, Ph), 7.18 (д, 2H,  $J = 8.3$  Гц, Ph), 7.01–6.97 (м, 4H, Ph). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3600–3200 (ОН), 2950–2850 (СН), 1618 (–СН=N–), 1514 (Ph), 1285 (Ph–O–Ph), 991 (C–F).

Найдено, %: С 67.65; N 4.77.  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4$ .

Вычислено, %: С 67.13; N 4.89.

2,2'-[(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)-*бис*-[окси-2,1-фенилено-нитрилометилиден]]дифенол (АМБ-3). Мономер с азометиновыми группами в *орто*-положении и фрагментом ГФБ синтезировали аналогично АМБ-1 исходя из ДА-3. Выход 80 %.  $T_{пл} = 156-158^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР, (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.08 (с, 2H, OH), 9.05 (с, 2H, CH), 7.69 (д, 2H,  $J = 7.3$  Гц, Ph), 7.57 (м, 2H, Ph), 7.45 (т, 2H,  $J = 7.8$  Гц, Ph), 7.28 (м, 4H, Ph), 7.18 (м, 2H, Ph), 7.02–6.97 (м, 4H, Ph). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3600–3200 (ОН), 2950–2850 (СН), 1618 (–СН=N–), 1514 (Ph), 1285 (Ph–O–Ph), 991 (C–F).

Найдено, %: С 67.82; N 4.71.  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 67.13; N 4.89.

2,2'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-*бис*-[окси-4,1-фениленонитрилометилиден]]дифенол (АМБ-4). Мономер с азометиновыми группами в *пара*-положении и фрагментом ДФБ синтезировали аналогично АМБ-1 исходя из ДА-4. Выход 88 %.  $T_{пл} = 209-211^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР, (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 12.77 (с, 2H, OH), 8.96 (с, 2H, CH), 7.67 (д, 2H,  $J = 7.3$  Гц, Ph), 7.50 (т, 2H,  $J = 7.8$  Гц, Ph), 7.45 (т, 2H,  $J = 7.8$  Гц, Ph), 7.3 (с, 2H, Ph), 7.22 (д, 2H,  $J = 7.3$  Гц, Ph), 7.18 (д, 2H,  $J = 8.3$  Гц, Ph), 7.01–6.97 (м, 4H, Ph). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3600–3200 (ОН), 3050–2850 (СН), 1620 (–СН=N–), 1489 (Ph), 1283 (Ph–O–Ph), 978 (C–F).

Найдено, %: С 63.12; N 4.08.  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 63.16; N 4.19.

2,2'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-*бис*-[окси-3,1-фениленонитрилометилиден]]дифенол (АМБ-5). Мономер с азометиновыми группами в *мета*-положении и фрагментом ДФБ синтезировали аналогично АМБ-1 исходя из ДА-5. Выход 85 %.  $T_{пл} = 155-157^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР, (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 12.74 (с, 2H, OH), 8.97 (с, 2H, CH), 7.69 (д, 2H,  $J = 7.8$  Гц, Ph), 7.51 (т, 2H,  $J = 7.8$  Гц, Ph), 7.44 (т, 2H,  $J = 7.3$  Гц, Ph), 7.37 (с, 2H, Ph), 7.27 (д, 2H,  $J = 7.8$  Гц, Ph), 7.20 (д, 2H,  $J = 8.3$  Гц, Ph), 7.02–6.97 (м, 4H, Ph). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3600–3200 (ОН), 3050–2850 (СН), 1622 (–СН=N–), 1489 (Ph), 1279 (Ph–O–Ph), 976 (C–F).

Найдено, %: С 63.88; N 3.63.  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 63.34; N 3.89.

2,2'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-*бис*-[окси-2,1-фениленонитрилометилиден]]дифенол (АМБ-6). Мономер с азометиновыми группами в *орто*-положении и фрагментом ДФБ синтезировали аналогично АМБ-1

исходя из ДА-6. Выход 75 %.  $T_{\text{пл}} = 139\text{--}141\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР, (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 12.69 (с, 2H, OH), 9.03 (с, 2H, CH), 7.62 (д, 2H,  $J = 6.8$  Гц, Ph), 7.56 (м, 2H, Ph), 7.42 (т, 2H,  $J = 7.8$  Гц, Ph), 7.36 (м, 6H, Ph), 6.98–6.93 (м, 4H, Ph). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3600–3200 (OH), 3050–2850 (CH), 1620 ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ), 1487 (Ph), 1283 (Ph–O–Ph), 980 (C–F).

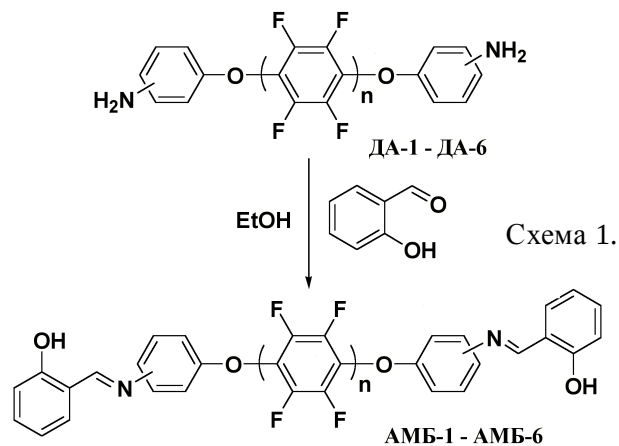
Найдено, %: C 62.92; N 3.73.  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 63.34; N 3.89.

Спектры  $^1\text{H}$  (500.13 МГц) и  $^{19}\text{F}$  (188.14 МГц) ЯМР сняты на приборе Bruker Avance DRX 500 в растворе диметилсульфоксида (ДМСО- $d_6$ ). В качестве внутреннего стандарта использованы тетраметилсилан ( $^1\text{H}$ ) и ГФБ ( $^{19}\text{F}$ ). ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием TENSOR 37 в области поглощения 400–4000  $\text{см}^{-1}$  в таблетках KBr. УФ-спектры бисфенолов записаны на приборе Specord 210 (Analytikjena) в диметилацетамиде.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** С целью введения в полимеры изомерных *орто*-азометинфенольных фрагментов и перфторированных моно- и бифениленовых ядер разработан способ синтеза фторированных в ядро азометинсодержащих бисфенолов АМБ-1—АМБ-6. Синтез таких бисфенолов основывается на взаимодействии фторсодержащих изомерных диаминов с салициловым альдегидом в этиловом спирте (схема 1).

Отметим, что при получении азометинсодержащих бисфенолов на основе *пара*-диаминов (ДА-1 и ДА-4) и *мета*-диамина ДА-2 конечные мономеры выпадают из реакционной смеси во время кипячения в этаноле. Тогда как бисфенолы, полученные на основе *орто*-диаминов (ДА-3 и ДА-6) и *мета*-диамина ДА-5, выпадают из реакционной смеси только после ее охлаждения.

Синтезированные изомерные бисфенолы АМБ-1—АМБ-6 представляют собой ярко-желтые или бледно-желтые порошки, которые хорошо растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде, тетрагидрофуране, N-метилпирролидоне, ацетоне, метилхлориде. Установлено, что растворимость бисфенолов закономерно повышается в ряду АМБ-1—АМБ-6, при этом, благодаря некопланарности ароматических колец ДФБ [22], бисфенолы с



При  $n = 1$ : ДА-1, АМБ-1 — *пара*-, ДА-2, АМБ-2 — *мета*-, ДА-3, АМБ-3 — *орто*-изомеры; при  $n = 2$ : ДА-4, АМБ-4 — *пара*-, ДА-5, АМБ-5 — *мета*-, ДА-6, АМБ-6 — *орто*-изомеры.

ядрами ОФБ лучше растворимы в сравнении с мономерами, содержащими ядра ТФБ.

Строение полученных бисфенолов доказано с помощью ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР, УФ-спектроскопии и данных элементного анализа. В ИК-спектрах (рис. 1) синтезированных бисфенолов АМБ-1—

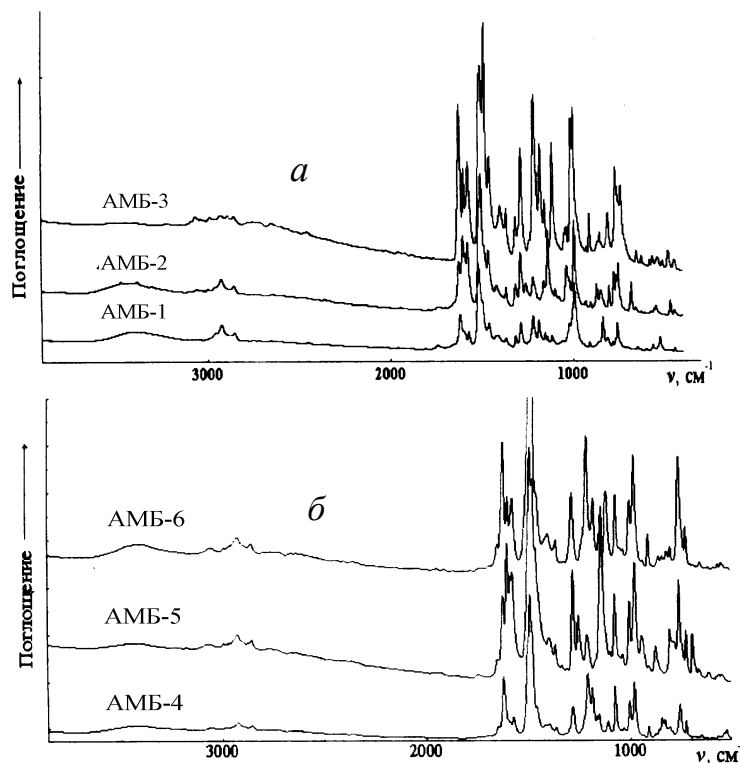


Рис. 1. ИК-спектры фторсодержащих АМБ-1—АМБ-6.

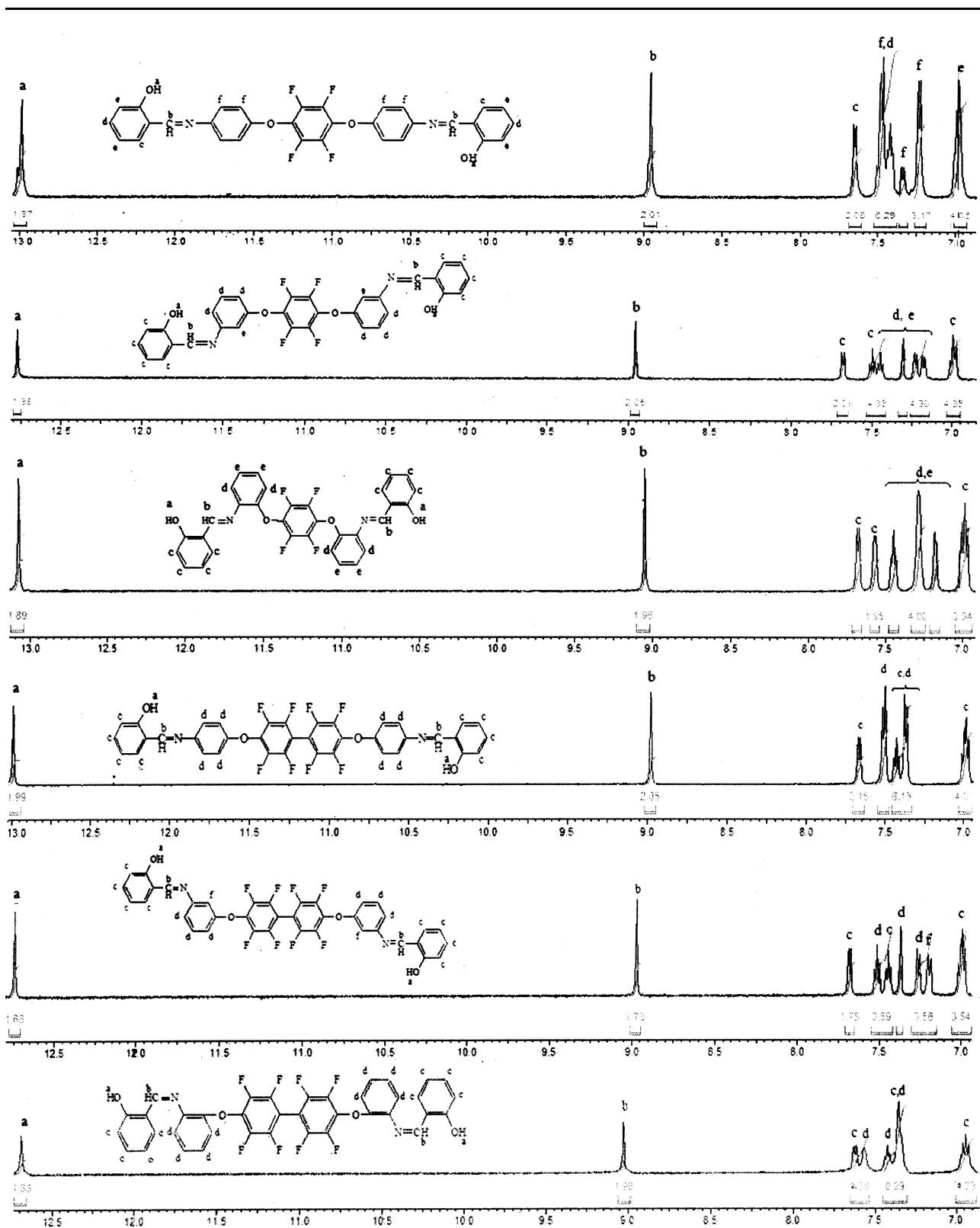
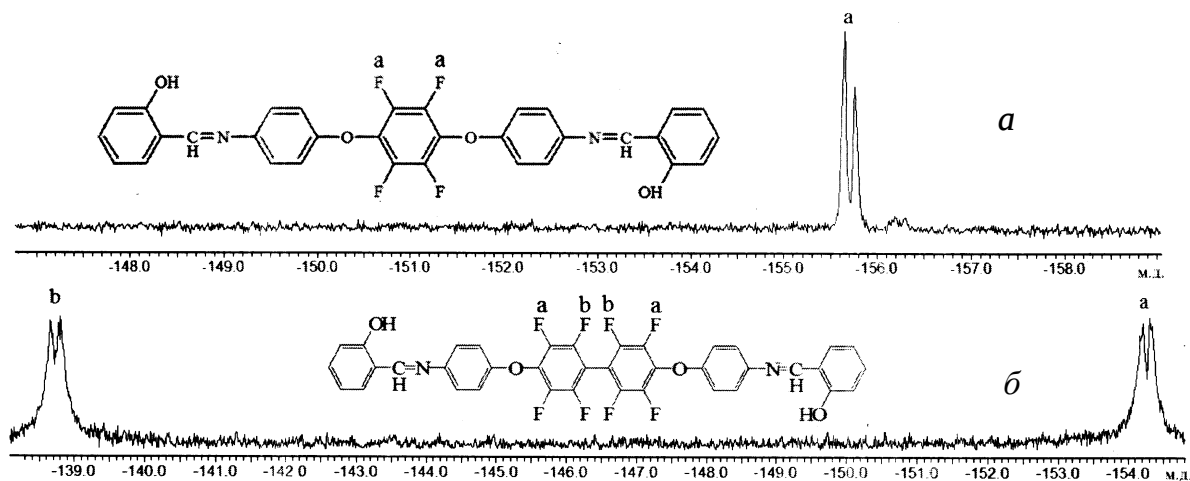


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры перфторароматических АМБ-1—АМБ-6.

Рис. 3.  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектры бисфенолов АМБ-1 (а) и АМБ-4 (б).

АМБ-6 присутствуют полосы поглощения в области  $1618\text{--}1624\text{ см}^{-1}$ , характерные для групп  $\text{--CH=N--}$  [23]. Широкие полосы поглощения при  $3060\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии гидроксильных групп. Присутствие полосы поглощения в области  $1279\text{--}1285\text{ см}^{-1}$  связано с валентными колебаниями связи  $\text{Ph--O--Ph}$ , а валентные колебания ароматических  $\text{C--C}$ -связей наблюдаются при  $1487\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения при  $976\text{--}991\text{ см}^{-1}$  характеризуют присутствие групп  $\text{C--F}$  в составе синтезированных бисфенолов [23].

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР (рис. 2) бисфенолов АМБ-1—АМБ-6 содержат синглет в области  $13.08\text{--}12.69$  м.д., отвечающий двум протонам гидроксильных групп (а), а в области  $9.05\text{--}8.96$  м.д. присутствует сигнал протонов (б)  $\text{--CH=N--}$  группы [24]. Отметим, что в случае мономера АМБ-1 синглет, отвечающий протону азометиновой группы, частично расщепляется, что указывает на присутствие *транс*- и *цис*-изомерных форм в синтезированном соединении.

Остальные химические сдвиги в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах бисфенолов АМБ-1—АМБ-6 в области  $7.62\text{--}6.93$  м.д. отвечают ароматическим протонам. При этом для каждого мономера наблюдается разная картина распределения сигналов, что связано с изомерным расположением азометиновых групп и разным содержанием фторированных фрагментов в этих соединениях (рис. 2).

В  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектрах соединений АМБ-2 и АМБ-3 содержится по одному синглету, отвечающему четырем эквивалентным атомам фто-

ра фрагмента ТФБ. В то же время в  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектре бисфенола АМБ-1, как было указано выше, в результате *цис-транс*-изомерии, содержится два синглета, находящиеся рядом друг с другом (рис. 3,а). В  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектрах АМБ-4—АМБ-6 содержатся по два дублета, отвечающих четырем атомам фтора фрагмента ДФБ в *мета*- и *орто*-положениях (на рис. 3,б в качестве примера приведен спектр соединения АМБ-4).

В УФ-спектрах (рис. 4) синтезированных бисфенолов АМБ-1—АМБ-3 содержатся два максимума поглощения ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) в области  $321\text{--}330$  и  $340\text{--}344$  нм, которые относятся к  $\pi\text{--}\pi^*$ -переходам азометиновых групп. Эти максимумы поглощения в УФ-спектрах свидетельствуют о присутствии *транс*- и *цис*-изомерных форм в синтезированных бисфенолах. Замена фрагмента ТФБ в бисфенолах АМБ-1—АМБ-3 на более сильный электроноакцепторный ОФБ-фрагмент (АМБ-4—АМБ-6) приводит к незначительному смеще-

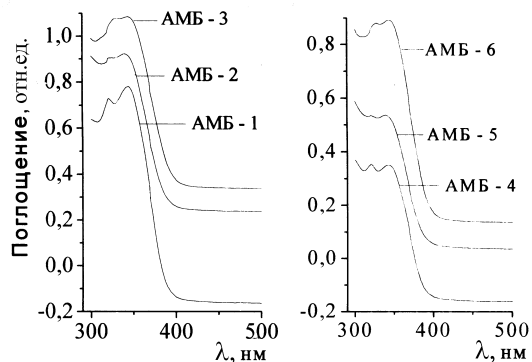


Рис. 4. УФ-спектры бисфенолов АМБ-1—АМБ-6.

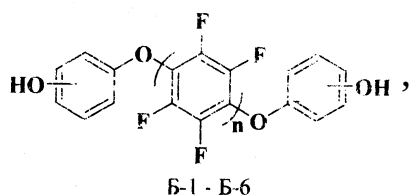
нию максимумов поглощения в коротковолновую область спектра 320—328 и 338—343 нм. Наиболее интенсивно два пика поглощения проявляются для АМБ-1 и АМБ-4. Следует ожидать, что аналогичные спектральные характеристики будут иметь и полимеры на основе исследуемых мономеров [25].

Известно, что бисфенолы служат исходными соединениями для синтеза простых полиэфиров, полиарилатов, поликарбонатов и др. [26]. При этом кислотность бисфенолов является мерой их реакционной способности [26]. В связи с этим представляло интерес изучить кислотные свойства полученных бисфенолов АМБ-1—АМБ-6. Однако ввиду того, что синтезированные бисфенолы, а также их соли имеют недостаточную растворимость в водной среде, изучить их кислотные свойства с помощью титриметрического анализа не удалось.

Ранее [26—28] было установлено, что между химическими сдвигами протонов гидроксильных групп в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР, снятых в ДМСО, и относительной кислотностью для различного строения бисфенолов и фенола существует зависимость, которая выражена в виде корреляционного уравнения [28]:

$$pK_a = (20.9 - 0.86 \cdot \delta_{\text{ОН}}) \pm 0.1.$$

Известно, что с ростом относительной кислотности бисфенолов химические сдвиги протонов их гидроксильных групп смещаются в слабое поле [8, 28]. Например, химические сдвиги для изомерных бисфенолов Б-1—Б-6 в ДМСО



где при  $n = 1$ : Б-1 — *пара*-, Б-2 — *мета*-, Б-3 — *орто*-; при  $n = 2$ : Б-4 — *пара*-, Б-5 — *мета*-, Б-6 — *орто*-изомеры находятся в области 9.28—9.92 м.д. (таблица) [8, 28].

В таблице приведены значения  $pK_a$  для ДМСО бисфенолов Б-1—Б-2 [8, 28] и АМБ-1—АМБ-6. В синтезированных азометинсодержащих бисфенолах АМБ-1—АМБ-6 химические сдвиги протонов ОН-групп находятся в интервале 12.69—13.08 м.д.

#### Корреляционная зависимость между величинами химических сдвигов гидроксильных групп в ДМСО и $pK_a$

| Бисфенолы | $\delta_{\text{ОН}}$ , м.д.<br>(в ДМСО) | $pK_a$ | Бисфенолы | $\delta_{\text{ОН}}$ , м.д.<br>(в ДМСО) | $pK_a$ |
|-----------|-----------------------------------------|--------|-----------|-----------------------------------------|--------|
| Б-1*      | 9.74                                    | 12.52  | АМБ-1     | 12.99                                   | 9.72   |
| Б-2       | 9.73                                    | 12.53  | АМБ-2     | 12.77                                   | 9.91   |
| Б-3       | 9.28                                    | 12.91  | АМБ-3     | 13.08                                   | 9.65   |
| Б-4       | 9.92                                    | 12.36  | АМБ-4     | 12.77                                   | 9.91   |
| Б-5       | 9.81                                    | 12.46  | АМБ-5     | 12.74                                   | 9.94   |
| Б-6       | 9.39                                    | 12.82  | АМБ-6     | 12.69                                   | 9.98   |

\* Для Б-1—Б-6 данные взяты из работ [8, 28].

Исходя из представленного выше уравнения, найдено, что значения  $pK_a$  для АМБ-1—АМБ-6 находятся в диапазоне 9.65—9.98 (таблица). Эти величины меньше по сравнению со значениями для изомерных бисфенолов Б-1—Б-6 [8, 28].

Вариация фрагментов ТФБ и ОФБ, а также изомерное расположение азометиновых групп в бисфенолах АМБ-1—АМБ-6 мало влияет на величину их  $pK_a$ . Отметим, что как для бисфенолов Б-1—Б-6, так и для бисфенолов АМБ-1—АМБ-6 можно наблюдать небольшой рост значений  $pK_a$  при переходе от *пара*- к *орто*-изомерам. Исключением является бисфенол АМБ-3, который характеризуется наименьшим значением  $pK_a$  среди указанных бисфенолов (таблица).

Как видно из приведенных данных, введение азометиновых фрагментов приводит к росту кислотных свойств фенольного фрагмента, что является перспективным при получении полиарилатов [8, 28], полиэфиров [1, 5, 6] и других полимеров. В то же время увеличение степени ароматичности бисфенолов АМБ-1—АМБ-6 по сравнению с Б-1—Б-6 позволяет расширить способы их модификации по нефторированным ароматическим фрагментам. Присутствие ОН-группы в *орто*-положении к азометиновой в синтезированных бисфенолах АМБ-1—АМБ-6 придаст им способность к комплексообразованию с ионами различных металлов [29].

Таким образом, разработан способ синтеза фторированных в ядро бисфенолов с изомерным расположением азометиновых групп. Показана возможность регулирования растворимости бисфенолов путем вариации фторированной ком-

поненты (ТФБ и ОФБ) и изомерии азометиновых групп в их составе. Изучены оптические свойства синтезированных мономеров методом УФ-спектроскопии. С помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии проведена оценка активности синтезированных бисфенолов по величинам химических сдвигов протонов гидроксильных групп в ДМСО. Установлено, что введение азометиновых групп приводит к росту кислотных свойств синтезированных бисфенолов. Эти данные показывают, что полученные мономеры перспективны для синтеза на их основе термостойких ароматических полиэфиров и полиарилатов, а изменение в составе таких полимеров количества атомов фтора и расположения азометиновых групп предоставляет новые возможности регулирования электрооптических, оптических и диэлектрических свойств полимеров на их основе.

**РЕЗЮМЕ.** Взаємодією ізомерних ароматичних діамінів, що містять фрагменти тетрафторбензолу та октафторбіфенілу, з саліциловим альдегідом отримано ряд фторованих в ядро азометинвісних бісфенолів як мономерів для отримання високомолекулярних сполук. Методом УФ-спектроскопії вивчено оптичні властивості синтезованих мономерів, а методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії проведено оцінку кислотності їх гідроксильних груп.

**SUMMARY.** Series of nucleus-fluorinated azomethine-containing bisphenols was obtained by interaction of aromatic diamines containing fragments of tetrafluorobenzene and oktafluorobiphenyl with salicylic aldehyde. Received diamines can be used as monomers to synthesize macromolecular compounds. Optical properties of the synthesized monomers were studied by UV spectroscopy, and acidity of their hydroxyl groups was evaluated by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Shevchenko V.V., Tkachenko I.M., Shekera O.V. // Polymer Science. Ser. B. -2010. -52, № 7–8. -P. 408–430.
2. Maier G. // Progress in Polymer Science. -2001. -26, № 1. -P. 3–65.
3. Hernandez M.C.G., Zolotukhin M.G., Maldonado J.L. et al. // Macromolecules. -2009. -42, № 23. -P. 9225–9230.
4. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Гомза Ю.П. и др. // Полимер. журн. -2010. -32, № 3. -С. 243–250.
5. Ткаченко И.М., Шекера О.В., Шевченко В.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -2013. -55, № 6. -С. 704–711.
6. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Шекера О.В. // Полимер. журн. -2010. -29, № 3. -С. 177–185.
7. Войтекунас В.Ю., Васнев В.А., Маркова Г.Д. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2001. -43, № 7. -С. 1121–1126.
8. Каменева Т.М., Маличенко Б.Ф., Шелудько Е.В. и др. // Журн. орган. химии. -1989. -25, № 3. -С. 576–582.
9. Ткаченко И.М., Кононович Ю.М., Давиденко В.В. и др. // Полимер. журн. -2012. -34, № 3. -С. 247–254.
10. Tkachenko I., Shekera O., Bliznyuk V., Shevchenko V. // J. Fluorine Chem. -2013. -149, № 1. -P. 36–41.
11. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Кононович Ю.М. и др. // Докл. НАН Украины. -2010. -№ 7. -С. 136–141.
12. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Сидоренко А.В., Шекера О.В. // Там же. -2013. -№ 3. -С. 130–135.
13. Iwan A., Sek D. // Progress in Polymer Science. -2008. -33, № 3. -P. 289–345.
14. Kil Choi M., Lim Kim H., Hack Suh D. // J. Appl. Polymer Science. -2006. -101, № 2. -P. 1228–1233.
15. Saraii M., Entezami A.A. // Iranian Polymer J. -2003. -12, № 1. -P. 43–50.
16. Grimm B., Kruger R.-P., Schrader S., Prescher D. // J. Fluorine Chemistry. -2002. -113, № 1. -P. 85–91.
17. Banerjee S., Gutch P.K., Saxena C. // J. Polymer Science. Pt A: Polymer Chem. -2003. -33, № 10. -P. 1719–1725.
18. Gauderon R., Plummer C.J.G., Hilborn J.G. // Macromolecules. -1998. -31, № 2. -P. 501–507.
19. Buruiana E.C., Olaru M., Simionescu B.C. // Europ. Polymer J. -2007. -43, № 4. -P. 1359–1371.
20. Бородин А.Е., Маличенко Б.Ф. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1978. -№ 8. -С. 710–712.
21. Органикум: в 2-х т. Пер. с нем. 4-е изд. -М.: Мир, 2008. -Т. 2.
22. Fukukawa K.-I., Shibasaki Y., Ueda M. // Polymer J. -2004. -36, № 6. -P. 489–494.
23. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
24. Эмсли Дж., Финней Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. -М.: Мир, 1968. -Т. 1.
25. Казыцына Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. -М.: Изд-во МГУ, 1979.
26. Микитаев А.К., Васнев В.А., Мусаев Ю.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1976. -№ 9. -С. 2133–2134.
27. Бочвар Д.А., Станкевич И.В., Виноградова С.В. и др. // Докл. АН СССР. -1970. -194, № 1. -С. 119–121.
28. Каменева Т.М., Маличенко Б.Ф., Шелудько Е.В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1983. -№ 1. -С. 22–24.
29. Grigoros M., Catanesu C.O. // J. Macromolecular Science. Pt C: Polymer Rev. -2004. -44, № 2. -P. 131–173.

А.Л.Толстов, О.В.Слисенко

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИАКРИЛАМИДА,  
СОДЕРЖАЩИХ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА**

Рассмотрены закономерности взаимного влияния полимеров различной функциональности, поливинилового спирта и полиакриламида, и наночастиц серебра, полученных в водных растворах полимеров. Изучено влияние наночастиц серебра на фазовую структуру, теплофизические и термические свойства полученных полимерных композитов. Установлен характер взаимодействия между функциональными группами полимерных матриц и поверхностью высокодисперсного металлического наполнителя.

**ВВЕДЕНИЕ.** В настоящее время внимание многих исследователей приковано к созданию полимерных композитов, содержащих наночастицы различных металлов, например серебра, золота, платины, палладия, никеля, кобальта, а также наночастиц, имеющих в своем составе два и более металла (сплавы, ядро/оболочка, многослойные структуры) [1]. Это связано с уникальным сочетанием свойств, которыми обладают системы с высокодисперсным металлическим наполнителем — высокими тепло- и электропроводностью, способностью поглощать электромагнитное излучение, хорошими каталитическими свойствами. Одними из наиболее интересных и перспективных систем такого типа являются полимерные нанокомпозиты, содержащие наночастицы серебра (НС). Такие материалы характеризуются высокой проводимостью, каталитическими, противомикробными, оптическими, сенсорными свойствами. Сегодня известны серебрясодержащие композиты на основе полимеров самой разнообразной функциональности, среди которых виниловые [2], акриловые [3], эпоксидные [4] полимеры, полиуретаны [5–6], полиамиды [7], полиимиды [8], полиолефины [9] и другие [10].

Несмотря на детальное исследование характеристик полученных материалов и направлений их возможного применения основной нерешенной проблемой является оценка взаимного влияния НС и полимерной матрицы. Самые современные методы моделирования и экспериментального исследования позволили получить значительный объем данных по взаимодействию различных граней нанокристаллов серебра

(золота) с низкомолекулярными веществами, содержащими  $-SH$ ,  $-COOH$ , лактамные и  $-C\equiv N$  [11–14] функциональные группы. Использование данных результатов при создании таких полимерных систем позволит улучшить контроль над процессом формирования наночастиц в присутствии полимеров. Среди полимерных систем до настоящего момента наиболее детально изучена система на основе НС и поли(1-винил-2-пирролидона) (ПВП) как наиболее распространенного полимерного стабилизатора наночастиц металлов. В работе [2] рассмотрено влияние молярного соотношения ПВП (мономерных единиц) и  $Ag^+$  на процессы формирования наночастиц металла, описан наиболее вероятный механизм взаимодействия. В концентрационном диапазоне [винилпирролидон]/ $[Ag^+]$  от 0/1 до 167/1 отмечается изменение формы НС следующим образом: сферы  $\rightarrow$  кубы  $\rightarrow$  многогранники  $\rightarrow$  усеченные призмы  $\rightarrow$  стержни  $\rightarrow$  сферы, а также их размеров. В случае полимерных композитов на основе полиуретанов и НС показана возможность формирования высокодисперсных частиц металла в полимерной матрице при использовании ее восстановительных и стабилизирующих функций [5] и влияние НС на улучшение термической стабильности полученных нанокомпозитов [6].

Вместе с тем при изучении полимерных систем, содержащих НС, отмечаются разногласия в интерпретации экспериментальных данных [15], в частности, относительно основного вклада во взаимодействие с поверхностью НС (и, соответственно, в стабилизирующую активность)  $-NH_2$  и  $>C=O$ -групп полиамидов (в том числе поли-

акриламида (ПААМ)), полиуретанов. При использовании поливинилового спирта (ПВС) как полимерной матрицы возможность образования структур типа полимерных алкоголятов  $R-C-O^+Ag^-$ , как это представлено авторами работы [16], вместо координации  $Ag^+$  и  $HC-OH$ -группами полимера, являющегося мультидентатным лигандом, вызывает определенные сомнения.

Цель данной работы — установление закономерностей взаимного влияния  $HC$  и полимерных матриц различной функциональности. Для этого были получены полимерные системы на основе ПВС или ПААМ и  $HC$ , синтезированные в присутствии полимеров, и исследовано влияние наночастиц металла на свойства полимерных матриц в составе нанокомпозитов.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Синтез наночастиц серебра проводили путем восстановления рассчитанного количества  $AgNO_3$   $N,N$ -диметилформамидом (ДМФ) в 10 %-м водном растворе полимера (ПВС,  $M_v = 1.3-2.3 \cdot 10^4$  или ПААМ,  $M_v = 10^4$ ) при интенсивном перемешивании реакционной смеси при  $80^\circ C$  в течение 6 ч. Контроль над процессом образования наночастиц осуществляли спектрофотометрическим методом по изменению полосы поглощения плазмонного резонанса  $HC$ , максимум которой лежит в диапазоне 410—435 нм. Соотношение полимер :  $Ag^+$  для полученных систем составляло 95:5 % мас. Пленки полимерных композитов получали методом полива, сушили в вакууме при  $60^\circ C$  до постоянной массы и использовали для детального исследования структуры и свойств.

ИК-спектры образцов записывали на спектрометре Bruker Tensor-37 в диапазоне волновых чисел  $4000-400\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0.5\text{ см}^{-1}$ . Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием  $CuK\alpha$ -излучения, монохроматизированного  $Ni$ -фильтром ( $\lambda = 0.15406\text{ нм}$ ) в диапазоне углов  $2\theta = 3-50^\circ$ . Размеры и форму  $HC$  определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при использовании электронного микроскопа JEOL JEM-1230. Термические свойства исследовали методом ТГА на оборудовании TA Q-1500D в температурном диапазоне  $25-600^\circ C$  при скорости нагрева  $20^\circ C/\text{мин}$ . Калориметрические исследования выполняли на

приборе DSC Q2000 в температурном диапазоне  $20-200^\circ C$  и скорости изменения температуры  $20^\circ C/\text{мин}$ .

Восстановление  $Ag^+$  до наночастиц металла проводили путем первичного образования кластеров серебра под действием слабого восстановителя ДМФ. В дальнейшем одновременное протекание процессов реорганизации кластеров серебра при повышенной температуре [17] и автокаталитического восстановления  $Ag^+$  на поверхности образующихся наночастиц серебра [18], стабилизированных полимером, позволяет получить дисперсию наночастиц в растворе полимера, а также нанокомпозит соответствующего состава. Стоит отметить, что присутствие  $NO_3^-$  в ПВС-содержащих системах может снижать температуру начала деструкции полимерной матрицы [19] и вызывать химические изменения и деструкцию макроцепей полимера при повышенной температуре, однако измерение характеристической вязкости растворов полимеров после проведения синтеза нанокомпозита в указанных условиях и очистки полимера от примесей методом переосаждения показало отсутствие влияния ионов-окислителей ( $Ag^+$ ,  $NO_3^-$ ) на молекулярно-массовые характеристики полимера.

Для подтверждения факта образования  $HC$  был использован метод широкоугольной рентгеновской дифрактометрии. На представленных дифрактограммах систем ПВС— $HC$  и ПААМ— $HC$  (рис. 1) четко видны рефлексы кристаллической фазы металлического серебра с угловой по-

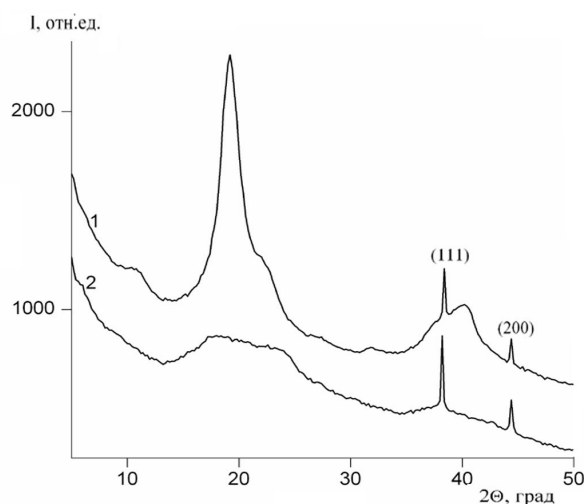


Рис. 1. Дифрактограммы широкоугольного рентгеновского рассеяния образцов: 1 — ПВС— $HC$ ; 2 — ПААМ— $HC$ .

зицией  $2\Theta = 38.2^\circ$  (грань кристалла  $\{111\}$ ) и  $44.4^\circ$  (грань  $\{200\}$ ). При этом, для ПВС, как типичного полукристаллического полимера, также характерно наличие дифракционных максимумов при  $19.2$  и  $22.1^\circ$  на фоне диффузного рассеяния в диапазоне углов  $2\Theta = 13\text{—}26^\circ$ . Степень кристалличности ПВС в составе композита, рассчитанная по данным рентгенографического анализа, достигает  $47\%$ . ПААМ-матрица, вследствие своей аморфной структуры, характеризуется широким диффузным рассеянием в диапазоне  $2\Theta = 13\text{—}29^\circ$  и отсутствием рефлексов кристаллической фазы полимера.

Морфологические особенности НС в полученных композитах исследованы методом ПЭМ (рис. 2). Детальный анализ системы ПВС—НС (рис. 2, а, табл. 1) свидетельствует о том, что наночастицы металла обладают сферической фор-

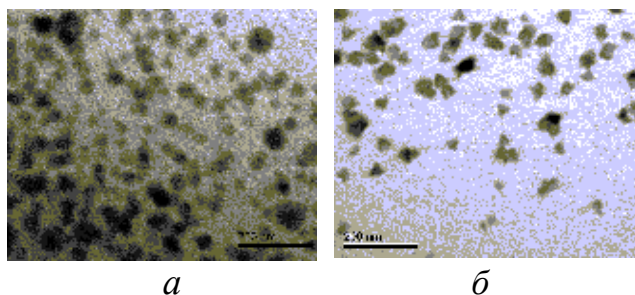


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии НС в составе композитов ПВС—НС (а) и ПААМ—НС (б).

мой и имеют размер в диапазоне  $20\text{—}35$  нм. При этом также отмечено наличие агрегатов НС, размеры которых не превышают  $100\text{—}120$  нм. Относительно небольшой размер НС и минимальная степень агрегации свидетельствуют об эффективном взаимодействии полимера с поверхностью НС посредством  $\text{—OH}$ -групп. Наличие наночастиц сферической формы с четко выраженной кристаллической структурой может быть следствием двух факторов: близких энергетических параметров взаимодействия  $\text{—OH}$ -групп ПВС и различных граней нанокристалла серебра (согласно литературным данным сила взаимодействия такого типа может существенно отличаться [12, 15]) и большого мольного избытка полимера (мономерных единиц) по отношению к  $\text{Ag}^+$  [2].

Наночастицы серебра в матрице ПААМ (рис. 2, б, табл. 1) представляют собой усеченные

Т а б л и ц а 1

Результаты ПЭМ- и ДСК-исследований исходных полимеров и нанокомпозитов, содержащих наночастицы серебра

| Образец | Характеристики НС (ПЭМ) |        | Параметры релаксационного перехода (ДСК) |                                        |                                                       |
|---------|-------------------------|--------|------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------|
|         | Размер, нм              | Форма  | $T_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$          | $\Delta T_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta C_p, \text{Дж}/(\text{г}\cdot^\circ\text{C})$ |
| ПВС     | —                       | —      | 84                                       | 11                                     | 0.50                                                  |
| ПВС—НС  | 20–35<br>100–120        | Сферы  | 68                                       | 14                                     | 0.37                                                  |
| ПААМ    | —                       | —      | 184                                      | 18                                     | 0.60                                                  |
| ПААМ—НС | 20–30×8–10              | Призмы | 127                                      | 14                                     | 0.51                                                  |

тонкие призмы с линейным размером  $20\text{—}30$  нм и толщиной до  $8\text{—}10$  нм. Анизотропия роста кристалла в данном случае является следствием различия в энергии взаимодействия  $>\text{C}=\text{O}$ -групп ПААМ и различных граней нанокристалла серебра. Рост нанокристалла в направлении  $\{100\}$  связан с менее плотным слоем полимера на поверхности НС, возможно, вследствие разности симметрии акриламидных фрагментов ПААМ (расстояния между  $\text{—C(O)NH}_2$ -группами соседних мономерных фрагментов ПААМ) и кристаллической решетки НС (расстояния между соседними атомами серебра на поверхности кристалла) [12]. Более эффективная адсорбция полимера на поверхности НС ингибирует рост нанокристалла в направлении  $\{111\}$ , что приводит к образованию наночастиц с формой усеченных тонких призм. Ранее аналогичный эффект был отмечен для системы ПВП—НС при низких концентрациях полимера, тогда как при большом избытке ПВП селективность взаимодействия нивелируется [2].

Исследование возможного взаимодействия между функциональными группами ПВС и НС было проведено при использовании метода ИК-спектроскопии (рис. 3, табл. 2). На рис. 3, а (кривая 1) представлен ИК-спектр пленочного образца исходного ПВС. Для данного полимера идентифицированы следующие полосы поглощения —  $3421$  и  $3240\text{ см}^{-1}$  (“связанные”  $\nu$  OH с разной энергией взаимодействия; наличие полосы “свободных”  $\text{—OH}$ -групп в области  $>3600\text{ см}^{-1}$  сложно идентифицировать вследствие пере-

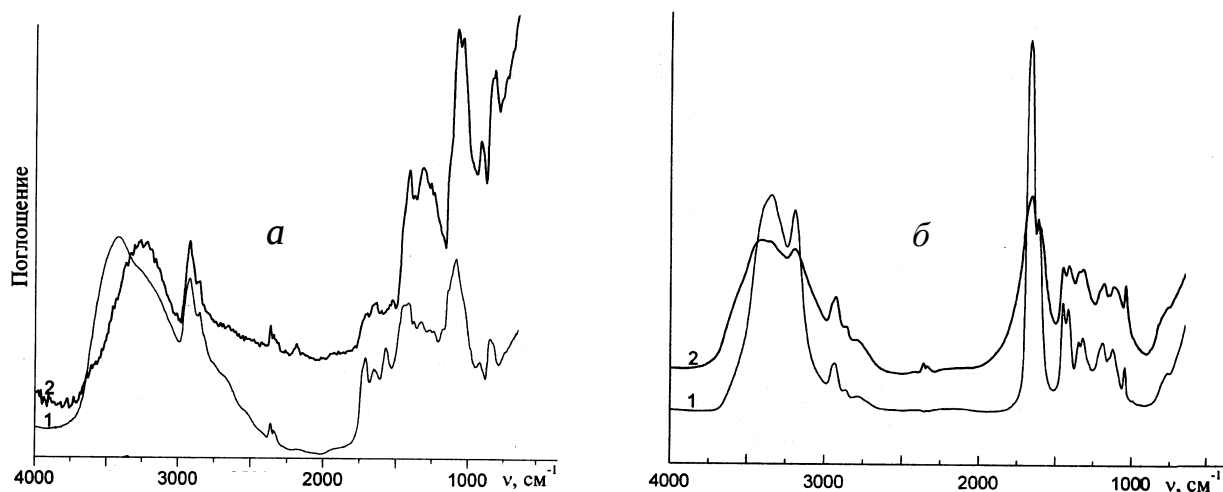


Рис. 3. ИК-спектры поглощения систем на основе ПВС (а) и ПААМ (б):  
1 — исходный полимер; 2 — нанокомпозит.

Т а б л и ц а 2

Расшифровка ИК-спектров исходных полимеров и композитов на их основе

| Системы на основе ПВС |        |                             |                               | Системы на основе ПААМ |         |                             |                                   |
|-----------------------|--------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------|---------|-----------------------------|-----------------------------------|
| $\nu, \text{см}^{-1}$ |        | $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ | Полоса                        | $\nu, \text{см}^{-1}$  |         | $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ | Полоса                            |
| ПВС                   | ПВС-НС |                             |                               | ПААМ                   | ПААМ-НС |                             |                                   |
| 3421                  | —      | —                           | $\nu \text{ OH}$              | —                      | 3406    | —                           | $\nu_a \text{ NH}_2 \text{ своб}$ |
| 3240                  | 3252   | 12                          | Полиеновые структуры          | 3355                   | 3351    | 4                           | $\nu_a \text{ NH}_2 \text{ связ}$ |
| —                     | 1636   | —                           |                               | 3188                   | 3196    | 8                           | $\nu_s \text{ NH}_2 \text{ связ}$ |
| —                     | 1595   | —                           | $-\text{NO}_3^-$              | 1670                   | 1655    | 15                          | $\nu \text{ C=O}$                 |
| 1329                  | 1320   | 9                           | $\Delta(\text{CH}+\text{OH})$ | 1613                   | 1612    | 1                           | $\nu \text{ C-C}$                 |
| 1089                  | 1082   | 7                           | $\nu \text{ C-O}$             | 1418                   | 1413    | —                           | $\nu \text{ C-N}$                 |
| 1044                  | 1039   | 5                           | $\nu \text{ C-C}$             | 1350                   | 1346    | 4                           | $\gamma \text{ NH}_2$             |
| 918                   | 914    | 4                           | $\nu \text{ C-C}$             | 1321                   | 1319    | 2                           | $\gamma \text{ NH}_2$             |
| 854                   | 847    | 7                           | $\nu \text{ C-C}$             |                        |         |                             |                                   |

крывания с вышеупомянутыми полосами), 1377 и 1330  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta(\text{CH}-\text{OH})$ ), 1087  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu \text{ C-O}$ ). Также идентифицирован ряд характеристических колебаний связей C-C (1044, 918, 854  $\text{см}^{-1}$ ), которые в непосредственном взаимодействии с поверхностью наночастиц не участвуют, однако по изменению интегральной интенсивности полосы при 1044  $\text{см}^{-1}$  [20] можно оценить изменение степени кристалличности ПВС. Соотношение полос поглощения с максимумами при 918 и 854  $\text{см}^{-1}$  количественно характеризуют синдиотактические

и изотактические фрагменты ПВС. На ИК-спектре композита ПВС—НС (рис. 3,а) отмечен ряд изменений, причиной которых является присутствие в ПВС высокодисперсной составляющей, способной к взаимодействию с полимерной матрицей. Смещение максимума полосы  $\nu \text{ OH}$  и появление слабоинтенсивной полосы при 3600  $\text{см}^{-1}$ , по-видимому, является следствием нарушения сетки водородных связей (Н-связей) между  $-\text{OH}$ -группами ПВС и участия части гидроксильных групп во взаимодействии с поверхностью НС. Другие изменения в химической структуре связаны с дегидратацией полимера и появлением полиеновых структур (слабоинтенсивные полосы при 1636 и 1595  $\text{см}^{-1}$ ), что связано с каталитической дегидратацией макроцепей ПВС под действием ионов/наночастиц серебра при формировании пленок композитов при повышенной температуре. Кроме того, отмечено наличие полосы при 1340  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии в системе ионов  $-\text{NO}_3^-$  в составе композита. Сравнение интегральных интенсивностей полос  $\nu \text{ C-C}$  при 1044—1039  $\text{см}^{-1}$  показало, что в композите степень кристалличности матрицы несколько уме-

ньшилась (приблизительно в 1.1—1.2 раза), что говорит об изменениях в фазовой структуре матрицы композита (частичная аморфизация ПВС) при формировании в системе НС. На спектрах композита ПВС—НС отмечается также сдвиг в низкочастотную область полос  $\Delta(\text{CH}+\text{OH})$  с 1329 до 1320  $\text{см}^{-1}$  и  $\nu\text{C}=\text{O}$  с 1089 до 1082  $\text{см}^{-1}$ , что, при отсутствии возможности разделить сложную полосу  $\nu\text{OH}$  (3600—3100  $\text{см}^{-1}$ ) с мультимодальным распределением интенсивности, может свидетельствовать о наличии взаимодействия между  $-\text{OH}$ -группами матрицы и поверхностью НС. Другие изменения в спектрах ПВС и композита ПВС—НС не обсуждались вследствие их малой информативности. Таким образом, на основании результатов ИК-спектрального анализа можно говорить о том, что при формировании НС в матрице ПВС наблюдается взаимодействие между  $-\text{OH}$ -группами полимера и  $\text{Ag}^0$  на поверхности НС, что приводит к перераспределению сетки внутри- и межмолекулярных Н-связей в матрице ПВС и реорганизации ее надмолекулярной структуры.

ИК-спектры ПААМ и композита ПААМ—НС представлены на рис. 3,б, отнесение полос приведено в табл. 2. На спектре исходного ПААМ отмечено наличие полос поглощения при 3355 и 3188  $\text{см}^{-1}$  (асимметричные и симметричные валентные колебания  $-\text{NH}_2$ -групп,  $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$  и  $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$  соответственно),  $\nu\text{C}=\text{O}$  при 1670  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu\text{C}-\text{C}$  при 1613  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu\text{C}-\text{N}$  при 1418  $\text{см}^{-1}$ , а также полос деформационных колебаний  $\text{NH}$  амидных фрагментов при 1350 и 1321  $\text{см}^{-1}$  ( $\gamma\text{NH}_2$ ). В процессе формирования композита ПААМ—НС происходит ряд характерных изменений в спектральных характеристиках матрицы. Для ПААМ в составе композита характерны незначительный сдвиг полос  $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$  и  $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$  на 4 и 8  $\text{см}^{-1}$  соответственно, полос поглощения деформационных колебаний  $\gamma\text{NH}_2$  на 2—4  $\text{см}^{-1}$ , а также полосы валентных колебаний  $\nu\text{C}-\text{N}$  на 5  $\text{см}^{-1}$  с 1418 до 1413  $\text{см}^{-1}$ .

Наибольший спектральный сдвиг в низкочастотную область на 15  $\text{см}^{-1}$  (с 1670 до 1655  $\text{см}^{-1}$ ) отмечается для  $\nu\text{C}=\text{O}$  акриламидных фрагментов, что, безусловно, свидетельствует о взаимодействии ПААМ с поверхностью НС посредством карбонильных групп (для указанной полосы  $\nu\text{C}=\text{O}$  характерна асимметричная форма

с вероятным максимумом в диапазоне 1700—1690  $\text{см}^{-1}$  (достоверно его спектральную позицию определить не удалось), что, возможно, связано с появлением незначительного количества “свободных”  $>\text{C}=\text{O}$ -групп в результате нарушения сетки внутри- и межмолекулярных Н-связей в ПААМ-матрице). Кислород  $>\text{C}=\text{O}$ -групп  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$  фрагментов ПААМ вследствие более высокого, по сравнению с азотом  $-\text{NH}_2$ -групп, частичного отрицательного заряда, большей стерической доступности, и, вероятно, особенностей симметрии макроцепей ПААМ (близкие величины расстояний между атомами серебра в структуре соответствующей грани кристалла и между соседними  $>\text{C}=\text{O}$ -группами мономерных единиц ПААМ), взаимодействует с поверхностью НС.

Такое взаимодействие, с учетом результатов анализа ПЭМ-микрофотографий, обеспечивает рост нанокристаллов в направлении грани {100}, на которой, вследствие указанных выше факторов, плотность размещения макроцепей ПААМ значительно меньше, чем на грани {111} нанокристалла [15]. Свидетельством малой вероятности взаимодействия азота  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ -групп является существенно меньший сдвиг (до 8  $\text{см}^{-1}$ ) полос поглощения валентных и деформационных колебаний  $-\text{NH}_2$ -групп и полосы  $\nu\text{C}-\text{N}$  акриламидных фрагментов. Кроме того, стоит упомянуть, что дополнительными факторами, оказывающими существенное влияние на способность полимера взаимодействовать с поверхностью НС, являются объем и пространственное расположение функциональных групп, симметрия молекулы (в случае полимера — фрагмента макроцепи) и расстояние между атомами металла в элементарной ячейке нанокристалла. Появление на ИК-спектре композита четко выраженной полосы валентных колебаний  $-\text{NH}_2$ -групп при 3406  $\text{см}^{-1}$  ( $-\text{NH}_2$ -группы, не принимающие участие в образовании Н-связей), видимо, связано с конформационными изменениями в макроцепях ПААМ при их взаимодействии с поверхностью высокодисперсных частиц металла.

Подводя итог проведенным спектральным исследованиям, можно говорить о наличии взаимодействия между поверхностью НС и полимерной матрицей композитов, причем в зависимости от типа полимера взаимодействие проис-

ходит посредством –ОН-групп (в случае ПВС) или >C=O-групп (в случае ПААМ). Наряду с изменениями в сетке внутри- и межмолекулярных Н-связей высокодисперсные частицы металла оказывают влияние на степень кристалличности (для системы ПВС—НС).

Использование метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволило оценить влияние нанонаполнителя на теплофизические свойства систем (табл. 1). В частности, наиболее интересным было исследовать эффект присутствия НС на изменение подвижности макроцепей полимерной матрицы композитов по изменению температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) и температурного интервала релаксационного перехода ( $\Delta T_{ст}$ ) полимерной матрицы. С этой целью образец на основе ПВС подвергали аморфизации для нивелирования влияния кристаллической фазы полимера на  $T_{ст}$ . Для системы ПААМ—НС дополнительной обработки не требуется вследствие аморфной структуры полимерной составляющей.

Результаты свидетельствуют, что  $T_{ст}$  ПВС равна 84 °С при  $\Delta T_{ст} = 11$  °С, что говорит о его высокой степени гидролиза и узкой полидисперсности [21]. Введение НС в матрицу ПВС сдвигает  $T_{ст}$  в низкотемпературную область на 16 °С, при этом  $\Delta T_{ст}$  уширяется до 14 °С. Данные факты связаны с частичным разрушением сетки внутри- и межмолекулярных Н-связей в системе в присутствии НС, что приводит как к появлению свободных –ОН-групп (см. данные ИК-спектроскопии), так и к повышению сегментальной подвижности макроцепей ПВС-матрицы. Кроме того, существует возможность пластификации ПВС-матрицы молекулами  $H_2O$ , присутствие которой установлено по данным ТГА.

Введение неорганического наполнителя, особенно наноразмерного, в зависимости от природы наполнителя и полимера и возможности их взаимодействия на границе раздела фаз, может приводить как к уменьшению  $\Delta C_p$  вследствие уменьшения амплитуды движения цепей макромолекул [22], так и к увеличению  $\Delta C_p$  за счет улучшения передачи тепла между нанодоменами системы [23], роль которых, кроме наночастиц, могут выполнять кристаллиты полимера или дезорганизация сетки Н-связей при введении нанонаполнителя [22].

В данном случае для композита ПВС—НС

характерно уменьшение величины  $\Delta C_p$ , что, как мы полагаем, может быть результатом уменьшения доли полимера в составе нанокомпозита и снижения амплитуды движения цепей макромолекул ПВС вследствие их взаимодействия с поверхностью НС посредством –ОН-групп, имеющих высокое сродство к серебру.

Существенное уменьшение  $T_{ст}$  полимерной матрицы (с 184 до 127 °С) с одновременным сужением температурного интервала релаксационного перехода с 18 до 14 °С было отмечено для нанокомпозита ПААМ—НС. Несмотря на типичную для таких систем дезорганизацию сетки внутри- и межмолекулярных Н-связей для объяснения причин столь большого сдвига  $T_{ст}$  ПААМ в составе композита в низкотемпературную область необходимо проведение дополнительных исследований. Дополнительный вклад эффекта пластификации матрицы молекулами  $H_2O$  не позволяет объяснить суть таких изменений в релаксационном поведении ПААМ. Вместе с тем существует возможность частичного гидролиза амидных групп ПААМ до –COOH-групп, что способно уменьшить  $T_{ст}$  ( $T_{ст}$  полиакриловой кислоты равна 105 °С), однако однозначно подтвердить факт гидролиза по результатам ИК-спектроскопии не удалось.

Результаты анализа термических свойств композитов, содержащих НС, представлены на рис. 4. На кривых ТГ и ДТГ композита ПВС—НС (рис. 4,а) виден ряд характерных стадий термической деструкции системы в следующих температурных интервалах: 95—150 °С (стадия I;  $\Delta m = 4.0$  %), 175—215 °С (стадия II;  $\Delta m = 8.5$  %), 235—270 °С (стадия III;  $\Delta m = 15.2$  %), 275—370 °С (стадия IV;  $\Delta m = 61.8$  %) и 380—430 °С (стадия V;  $\Delta m = 95.1$  %). Из полученных данных видно, что до 150 °С происходит удаление воды, связанной Н-связями с полярными группами полимерной матрицы. При температурах выше 160 °С происходит дегидратация ПВС с образованием полиеновых структур [24]. При более высокой температуре (выше 230 °С), наряду с дальнейшей дегидратацией, может происходить циклизация полиеновых структур в макроцепях полимера с образованием моно- и полициклических структур. Кроме того, наличие в составе композита примесей ( $-NO_3^-$ ) и наночастиц металла может инициировать ряд процессов (в том числе каталитических), приводящих к углублен-

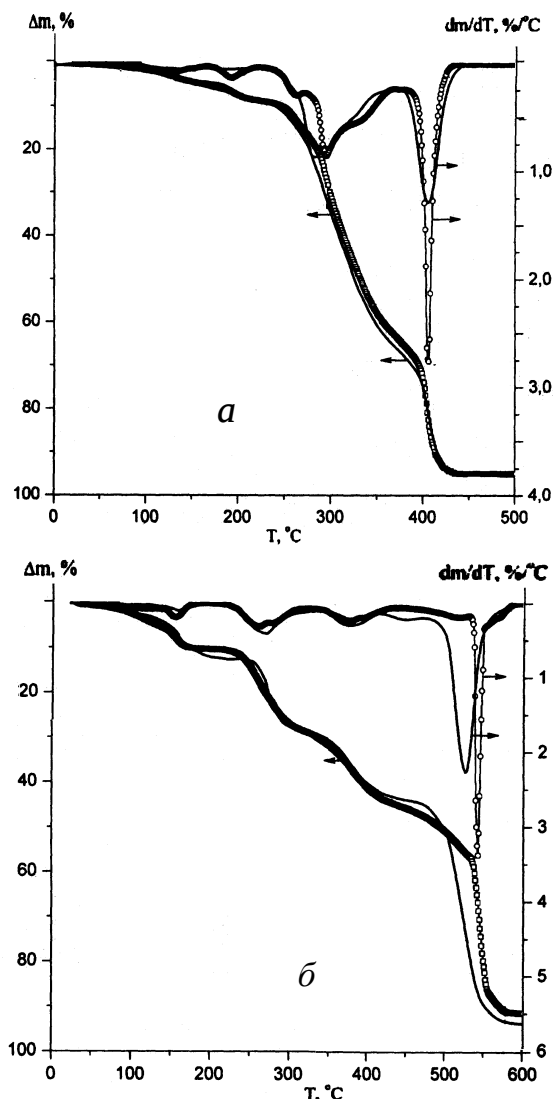


Рис. 4. ТГА образцов наносистем ПВС—НС (а) и ПААМ—НС (б).

ной деструкции полимера при относительно низких температурах. Вместе с тем сравнение кривых ТГА анализа ПВС и композита ПВС—НС показало сходный характер их разложения, хотя факт каталитического влияния НС ( $\text{NO}_3^-$ ) косвенно подтверждается близкими величинами коксового остатка при карбонизации образцов (4.9 и 5.3 % для ПВС и ПВС—НС соответственно), происходящей при температурах выше 400 °С.

На рис. 4,б представлена термограмма нанокompозита ПААМ—НС. Полученные данные свидетельствуют, что термодеструкция образца

протекает путем многостадийной потери массы: 85—145 °С (стадия I;  $\Delta m = 6.0$  %), 208—305 °С (стадия II;  $\Delta m = 27.2$  %), 340—420 °С (стадия III;  $\Delta m = 43.7$  %) и 470—580 °С (стадия IV;  $\Delta m = 92$  %). Начальная стадия потери массы ПААМ—НС совпадает с ранее описанным образцом ПВС—НС и связана с удалением адсорбированной воды из ПААМ-матрицы. Разложение ПААМ начинается при температурах выше 200 °С и проходит достаточно интенсивно, о чем свидетельствует существенная величина потери массы образца (~27 %) в конце стадии II термодеструкции (~300 °С). Стоит отметить, что температура максимальной скорости деструкции композита на данной стадии на 9 °С ниже, чем исходного полимера, однако величины  $\Delta m$  очень близки (~27 и ~29 % соответственно). Дальнейшая термическая деструкция ПААМ-матрицы связана с более глубокой степенью разложения образца и завершается выше 550 °С (максимальная скорость деструкции исходного ПААМ на данной стадии на 20 °С ниже, чем для системы ПААМ—НС). Масса коксового остатка композита ПААМ—НС выше, чем для системы ПВС—НС и составляет около 8 % от массы исходного композита.

Сравнение термограмм ПААМ и композита на его основе показывает сходный характер разложения полимерной матрицы с некоторым сдвигом основных стадий разложения ПААМ в составе композита в низкотемпературную область на 5—15 °С и меньшая величина коксового остатка (3.9 %). Представленные данные позволяют предположить отсутствие каталитического влияния НС на характер термодеструкции ПААМ-матрицы, при этом достаточно большая величина  $\Delta m$  может быть связана с взаимодействием ПААМ и продуктов его разложения с НС при повышенной температуре, что приводит к образованию соединений (карбиды, нитриды), препятствующих проявлению каталитической активности НС. Дополнительным свидетельством отсутствия каталитического влияния наночастиц металла на характер термодеструкции матрицы композита является высокая температура окончания стадии IV термодеструкции.

Таким образом, полученные в результате работы данные свидетельствуют о наличии взаимодействия между полимерной матрицей разной функциональности и наночастицами сере-

бра, образующимися в присутствии полимеров. Наряду с изменениями внутри- и межмолекулярной сетки водородных связей в полимерах при формировании наночастиц серебра отмечено заметное влияние высокодисперсного металла на фазовую структуру и сегментальную подвижность (уменьшение температуры стеклования более чем на 15 °C) полимерных матриц полученных нанокомпозитов. Анализ термоокислительной деструкции полимерных систем показал, что наночастицы серебра, за счет своей каталитической активности, способны изменять характер термодеструкции ПВС-матрицы нанокомпозита. При этом для систем на основе ПААМ данный эффект не наблюдается, вероятно, из-за особенностей высокотемпературного разложения ПААМ-матрицы.

**РЕЗЮМЕ.** Розглянуто закономірності взаємного впливу полімерів різної функціональності, полівинилового спирту і поліакриламиду та наночастинок срібла, що одержані у водних розчинах полімерів. Вивчено вплив наночастинок срібла на фазову структуру, теплофізичні й термічні властивості отриманих полімерних композитів. Встановлено характер взаємодії між функціональними групами полімерних матриць і поверхнею високодисперсного металевого наповнювача.

**SUMMARY.** The mutual influence of polymers of different functionality, such as poly(vinyl alcohol) and polyacrylamide, and silver nanoparticles, which obtained in aqueous polymer solutions has been discussed. An effect of nanoparticulate silver on phase structure, thermophysical and thermal properties of prepared polymer composites was studied. Type of interactions between functional groups of polymer matrices and a surface of highly dispersed metal filler has been stated.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nicolais L., Carotenuto G. Metal-polymer nanocomposites. -New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

2. Yang Y., Matsubara S., Xiong L. et al. // J. Phys. Chem. C. -2007. -**111**, № 26. -P. 9095—9104.
3. Xiong Y., Siekkinen A.R., Wang J. et al. // J. Mater. Chem. -2007. -**17**, № 25. -P. 2600—2602.
4. Park J.-J., Bulliard X., Lee J.M. et al. // Adv. Funct. Mater. -2010. -**20**, № 14. -P. 2296—2302.
5. Voronov A., Kohut A., Vasylyev S. et al. // Langmuir. -2008. -**24**, № 21. -P. 12587—12594.
6. Chou C.-W., Hsu S.-H., Chang H. et al. // Polym. Degr. Stab. -2006. -**91**, № 5. -P. 1017—1024.
7. Damm C., Munstedt H., Rosch A. // J. Mater. Sci. -2007. -**42**, № 15. -P. 6067—6073.
8. Lin Z.-W., Qi S.-L., Wu D.-Z. // J. Appl. Polym. Sci. -2012. -**125**, № 5. -P. 3552—3559.
9. Zapata P.A., Tamayo L., Paez M. et al. // Eur. Polym. J. -2011. -**47**, № 8. -P. 1541—1549.
10. Kang S.W., Kim J.H., Ko D. et al. // J. Polym. Sci. B. -2004. -**42**, № 18. -P. 3344—3350.
11. Rycenga M., Kim M.H., Camargo P.H.C. et al. // J. Phys. Chem. A. -2009. -**113**, № 16. -P. 3932—3939.
12. Kilin D.S., Prezhdo O.V., Xia Y. // Chem. Phys. Lett. -2008. -**458**, № 1—3. -P. 113—116.
13. Xie Z.X., Charlier J., Cousty J. // Surf. Sci. -2000. -**448**, № 2—3. -P. 201—211.
14. Joo S.-W., Chung T.D., Jang W.C. et al. // Langmuir. -2002. -**18**, № 23. -P. 8813—8816.
15. Tolstov A.L., Lebedev E.V. // Theor. Exp. Chem. -2012. -**48**, № 6. -P. 213—226.
16. Abdul Kareem T., Anu Kaliani A. // Arab. J. Chem. -2011. -**4**, № 3. -P. 325—331.
17. Jiang X.C., Chen W.M., Chen C.Y. et al. // Nanoscale Res. Lett. -2011. -**6**, № 1. -P. 32—41.
18. Huang Z.Y., Mills G., Hajek B. // J. Phys. Chem. -1993. -**97**, № 44. -P. 11542—11550.
19. Jiang X., Jiang T., Zhang X. et al. // Polym. Eng. Sci. -2013. -**53**, № 6. -P. 1181—1186.
20. Дехант И., Дане Р., Киммер В. и др. Инфракрасная спектроскопия полимеров. -М.: Химия, 1976.
21. Mark J.E. Polymer Data Handbook. -Oxford: Oxford University Press, 2009.
22. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. -Л.: Химия, 1990.
23. El-Tantawy F., Abdel-Kader K.M., Kaneko F. et al. // Eur. Polym. J. -2004. -**40**, № 2. -P. 415—430.
24. Gilman J.W., Van der Hart D.L. Kashiwagi T. // ACS Symp. Series. -1994. -**599**, № 1. -P. 161—185.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 02.04.2013