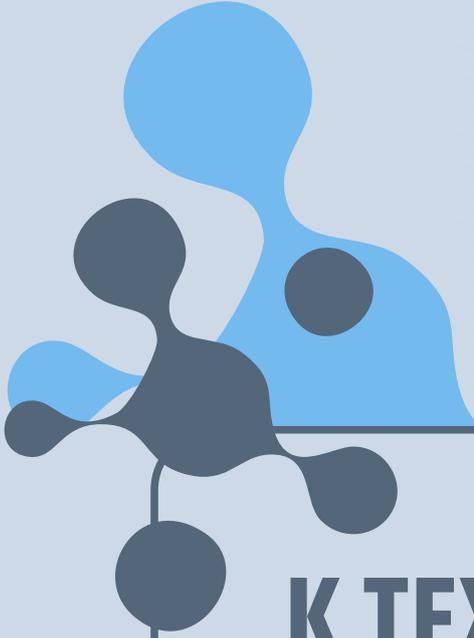


ISSN 2782-1900



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

**ТОМ 5
ВЫПУСК**

3

2024

ИЗДАНИЕ
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 5
Выпуск 3

Ярославль 2024

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ «ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ»

РЕДАКЦИЯ

Главный редактор:	Д.Б. БЕРЕЗИН (акад. РАЕН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново)
Заместитель главного редактора:	И.Г. АБРАМОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)
Ответственный секретарь:	О.С. ГОРЯЧЕВА (канд. хим. наук, доц., г. Ярославль)
Редакционная коллегия:	А.Н. БЛАЗНОВ (д-р техн. наук, доц., г. Бийск) Н.А. БРАГИНА (д-р хим. наук, доц., г. Москва) Н.Е. ГАЛАНИН (д-р хим. наук, доц., г. Иваново) Н.В. ДВОРЕЦКИЙ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль) А.А. ИЛЬИН (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль) Е.А. ИНДЕЙКИН (канд. хим. наук, проф., г. Ярославль) М.К. ИСЛЯЙКИН (член-корр. РАЕН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново) А.Б. КАПРАНОВА (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль), М.В. КЛЮЕВ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново) А.В. КОЛОБОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль) А.Д. КОТОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль) Е.Р. КОФАНОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль) Н.Н. КРУК (д-р физ.-мат. наук, доц., г. Минск, Республика Беларусь) Е.А. КУРГАНОВА (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль) А.В. КУСТОВ (д-р хим. наук, г. Иваново). А.Е. ЛЕБЕДЕВ (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль) В.Е. МАЙЗЛИШ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново) Т.Е. НИКИФОРОВА (д-р хим. наук, доц., г. Иваново) Н.А. ПОЛИТАЕВА (академик МАНЭБ, д-р техн. наук, проф., г. Санкт-Петербург) П.Б. РАЗГОВОРОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль) С.М. САФАРМАМАДОВ (д-р хим. наук, проф., г. Душанбе, Республика Таджикистан) М.Е. СОЛОВЬЕВ (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль), А.В. ТАРАСОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль) М.Ю. ТАРШИС (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль) С.И. ФИЛИМОНОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)
Редакторы:	Л.А. Тюкина, М.А. Канакотина, В.Б. Доронина, О.А. Юрасова
Английский перевод:	Л.А. Тюкина
Компьютерная вёрстка:	А.С. Фролов
Корректор:	О.А. Юрасова
Учредитель и адрес редакции:	ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Зарегистрирован:	ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Периодичность:	4 раза в год
Форма:	цифровое издание
Подписка и распространение:	свободный доступ
Представитель редакции:	Абрамов Игорь Геннадьевич Телефон +7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru
Представитель технической поддержки:	Фролов Александр Сергеевич frolovas@ystu.ru

PUBLISHED BY
YAROSLAVL STATE TECHNICAL UNIVERSITY

**FROM CHEMISTRY
TOWARDS TECHNOLOGY
STEP-BY-STEP**

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

**Volume 5
Issue 3**

Yaroslavl 2024

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL FROM CHEMISTRY TOWARDS TECHNOLOGY STEP-BY-STEP

EDITORIAL OFFICE

Editor in chief:	D.B. BEREZIN (Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo)
Deputy Editor in Chief:	I.G. ABRAMOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)
Executive Secretary:	O.S. GORJACHEVA (Candidate of Chemical Sc., Associate Prof., Yaroslavl)
Editorial Team:	A.N. BLAZNOV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Biysk) N.A. BRAGINA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Moscow) N.V. DVORETSKY (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) S.I. FILIMONOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) N.E. GALANIN (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo) A.A. ILYIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) E.A. INDEYKIN (Candidate of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) M.K. ISLYAYKIN (Corresponding member of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) A.B. KAPRANOVA (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Yaroslavl) M.V. KLYUEV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) E.R. KOFANOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) A.V. KOLOBOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) A.D. KOTOV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) N.N. KRUK (Doctor of Physics and Mathematics, Associate Professor, Minsk, Republic of Belarus) E.A. KURGANOVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) A.V. KUSTOV (Doctor of Chemical Sciences, Ivanovo) A.E. LEBEDEV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) V.E. MAIZLISH (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) T.E. NIKIFOROVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo) N.A. POLITAYEVA (Academician of the International Academy of Ecology and Life Protection Sciences (MANEB), Doctor of Technical Sciences, Prof., St. Petersburg) P.B. RAZGOVOROV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) S.M. SAFARMAMADOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Dushanbe, Republic of Tajikistan) M.E. SOLOVIEV (Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Prof., Yaroslavl) A.V. TARASOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) M.Yu. TARSHIS (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl)
Editors:	L.A. Tyukina, M.A. Kanakotina, V.B. Doronina, O.A. Yurasova
English translation:	L.A. Tyukina
Computer layout:	A.S. Frolov
Proofreader:	O.A. Yurasova
Founder; editorial office address:	Yaroslavl State Technical University 150023, Yaroslavl, Moskovsky ave., 88
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Registered:	ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Frequency:	4 issues a year
Form:	online edition
Subscription and distribution:	free access
Editorial Representative:	Igor G. Abramov +7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru
Technical Support Representative:	Aleksandr S. Frolov frolovas@ystu.ru



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- Бобокалонов Т.Б., Сафармамадзода С.М.*
8 Синтез и физико-химические исследования комплексных соединений железа(III) с TSC
- Власов Р.Р., Зайцев С.Д.*
23 Влияние катализатора тримеризации изоцианата на химический состав и прочностные характеристики полиуретан-полиизоциануратных пенопластов
- Колосова А.Н., Кудрявцев Я.В., Терешко А.Е.*
37 Получение железооксидных пигментов из отхода металлургического производства
- Костоева А.И., Евлоева А.Я., Акталиева А.Г.*
44 Исследование почв методом атомно-абсорбционной спектрометрии на содержание тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd, Cu)
- Яшкова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н.*
55 Механизм сорбции тетрациклина на композите уголь-бентонит
- Никифорова Т.Е., Софронов А.Р.*
61 Сорбционные свойства нового модифицированного сорбента из льняного волокна
- Шикунова А.А., Николаева О.И.*
72 Влияние дисперсий на сопротивление паропрооницанию акриловых герметиков



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 78 *T. B. Bobokalonov, S. M. Safarmamadzoda*
Synthesis and physicochemical studies of iron(III) complex compounds with TSC
- R. R. Vlasov, S. D. Zaitsev*
91 The effect of the isocyanate trimerisation catalyst on the chemical composition and strength characteristics of polyurethane-polyisocyanate foams
- A. N. Kolosova, Y. V. Kudryavtsev, A. E. Tereshko*
104 Production of iron oxide pigments using metallurgical wastes
- A. I. Kostoeva, A. Y. Yevloeva, A. G. Aktalieva*
111 Assessment of soils for heavy metals by atomic absorption spectrometry (Zn, Pb, Cd, Cu)
- D. N. Yashkova, I. S. Grishin, N. N. Smirnov*
120 Mechanism of tetracycline sorption on carbon-bentonite
- T. E. Nikiforova, A. R. Sofronov*
126 Sorption properties of a new modified flax fibre sorbent
- A.A. Shikunova, O.I. Nikolaeva*
136 Effect of dispersions on vapour permeation resistance of acrylic sealants



Научная статья

УДК 541.49:547-386

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-8-22

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(III) С TSC

Т. Б. Бобокалонов, С. М. Сафармамадзода

Тоджиддин Баротмахмадович Бобокалонов, канд. хим. наук, старший преподаватель, Сафармамад Муборақшо Сафармамадзода, д-р хим. наук, профессор.

Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан,
sash65@mail.ru, tojiddin_8989@mail.ru.

Ключевые слова:

комплексобразование,
синтез, железо(III),
тиосемикарбазид (TSC),
ИК-спектроскопия,
кондуктометрия,
рентгенография,
термолиз

Аннотация.

Разработаны методики синтеза координационных соединений железа(III) с тиосемикарбазидом (TSC). Методами ИК-спектроскопии, кондуктометрии, рентгенографии и термогравиметрии доказано их строение. Установлено, что TSC с железом(III) координируется бидентатно посредством атома серы и азота. Термогравиметрически установлено, что разложения комплексов протекает в две стадии: на первой стадии происходит термолиз органических лигандов с образованием соответствующих солей железа, вторая стадия связана с разложением солей железа и образованием оксида железа(III). Кондуктометрически установлено, что синтезированные комплексы относятся к сильным электролитам. Рентгенографически показано, что комплексы кристаллизуются в орторомбические сингонии. Число структурных единиц в ячейке равно двум.

Для цитирования:

Бобокалонов Т.Б., Сафармамадзода С.М. Синтез и физико-химические исследования комплексных соединений железа(III) с TSC // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 3. С. 8-22
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>

Введение

На протяжении многих лет тиосемикарбазиды представляют значительный интерес для синтетической органической химии. Благодаря наличию нескольких активных реакционных центров они широко используются для синтеза азот- и серосодержащих гетероциклических соединений. Способность тиосемикарбазидов образовывать комплексы с катионами железа, цинка, меди, никеля и других металлов, играющих важную роль в биологических процессах, обуславливает широкий спектр биологической активности его производных. Среди них найдены вещества с противоопухолевым, антимикробным, противопаразитарным, инсектицидным, антиоксидантным и антиатеросклеротическим действием [1]. Железо является необходимым микроэлементом для обеспечения большинства жизненно важных



функций живых организмов, таких как транспорт кислорода, синтез ДНК, участие в эффекторных механизмах иммунитета и др. Микроорганизмы также нуждаются в железе. Потребляя из окружающей среды железо, бактерии приобретают способность лучше противостоять неблагоприятным факторам, получают преимущество в конкурентной борьбе. Исследования широкого спектра патогенных бактерий свидетельствуют, что экспрессия многих генов, отвечающих за патогенность, регулируется железом [2].

В обзорной статье [3] систематизированы данные по синтезу, строению, устойчивости комплексных соединений некоторых переходных металлов с тиосемикарбазидом и его производными. Рентгеноструктурными и ИК-спектроскопическими исследованиями установлен способ координации тиосемикарбазидов и определены структуры комплексов. В частности показано, что тиосемикарбазид с Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ni(II) и Ag(I) координирует бидентатно посредством атома серы и азота гидразинового фрагмента. В работе [4] синтезированы и изучены комплексные соединения рения(V) с тиосемикарбазидом. Установлено, что TSC с рением(V) координирует бидентатно по атому серы и азота. Авторы [4, 5] при идентичных условиях синтезировали комплексные соединения рения(V) с 4-метилтиосемикарбазидом (4MTSC). Идентификация комплексов методами ИК и ПМР-спектроскопии показала, что 4MTSC координирует с рением(V) монодентатно посредством атома серы. Изменение дентатности молекулы 4MTSC авторы работ объясняют стерическими факторами, создаваемыми метильной группой.

В работе [6] методом окислительного потенциала Кларка-Никольского изучены процессы комплексообразования в системе Fe(II)-Fe(III)-глицин-Na(H)ClO₄-H₂O. Получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС системы от концентрационных параметров: pH, pC_{Fe(III)}, pC_{Fe(II)}, pCl. Показано, что в зависимости от pH-раствора в системе Fe(II)-Fe(III)-глицин-Na(H)ClO₄-H₂O образуются комплексные соединения Fe(III) состава: [FeHL(H₂O)₅]³⁺, [Fe(HL)₂(H₂O)₄]³⁺, [Fe₂(HL)₂(OH)₂(H₂O)₈]⁴⁺, [Fe^{III}Fe^{II}(HL)₂(OH)₂(H₂O)₈]³⁺, а также Fe(II): [Fe(HL)(H₂O)₅]²⁺, [Fe(HL)(OH)((H₂O)₄]⁺, [Fe^IFe^{III}(HL)₂(OH)₂(H₂O)₈]³⁺. В [7] обсуждаются условия синтеза комплексов ацетата Co(II) с меламинам и глицином на основе современных физико-химических методов исследования. Авторы работы [8] изучали конденсацию 2-аминопиридин-3-карбальдегида с 1-гидразинофталазином. Получили новый гетарилгидразон и исследовали его комплексообразующую способность по отношению к ионам Ni²⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ и Co³⁺. Показано, что в зависимости от природы ионов металла и кислотного остатка образуются комплексные соединения различного состава и строения.

В работе [9] получены комплексы меди(II), содержащие ряд салицилальдегид-семикарбазоновых лигандов. Полученные комплексы охарактеризованы физико-химическими методами. Рентгеновская структура [Cu(HBn₂)Cl]·H₂O показывает, что комплекс является мономерным, а атом меди четырехкоординирован в искаженной плоско-квадратной геометрии. Лиганд хелатирует медь тридентатно через имин(N), карбонил(O) и фенолато(O), причем четвертое положение занимает координированный Cl. Соединение [Cu(Ph₂)·H₂O] также формулируется как мономер.

Авторы работы [10] исследовали процесс комплексообразования золота(III) с 2-этилимидазолом в растворе. Для определения количества образующих комплексов



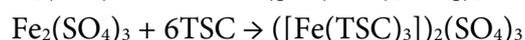
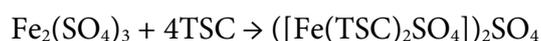
строили зависимости ΔE от IgC_L . Определены общие константы устойчивости комплексов состава $[Au(2-ЭИ)Cl_3]$ и $[Au(2-ЭИ)_2Cl_2]Cl$. Показано, что при увеличении температуры устойчивость комплексов возрастает. Температурный фактор в большей степени влияет на устойчивость бизамещённого комплекса. Авторы работы [11] синтезировали и изучали физико-химические свойства комплексных соединений золота(III) с 1,2,4-триазолом, 1,2,3-бензтриазолом и 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом. ИК-спектроскопическим методом установлено, что молекулы 1,2,4-триазола, 1,2,3-бензтриазола и 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола координируются с золотом(III) посредством атома азота триазольного кольца. Установлено, что монозамещённые комплексы золота(III) в диметилформамиде до температуры 35 °С ведут себя как соединения неэлектролитного типа, а выше этой температуры происходит замещение внутрисферных хлоридных ионов на молекулу ДМФА с образованием новых комплексов электролитного типа. Рентгенографически установлено, что комплексы золота(III) с 1,2,3-бензтриазолом являются гранецентрированным с центром в узлах и середине базисной плоскости решетки, которым соответствует число структурных единиц, равное четырем.

Цель работы

Разработка оптимальных методик синтеза комплексов железа(III) с тиосемикарбазидом, изучение их важнейших физико-химических свойств, установление способа координации Fe(III) с TSC.

Основная часть

Наличие определённого числа работ, посвящённых синтезу и установлению способа координации тиосемикарбазида и его производных к ионам металлов, свидетельствуют о том, что на способ координации этого класса лигандов влияет природа растворителя, pH раствора и наличие заместителя, обладающего донорными свойствами. Комплексные соединения железа(III) с TSC нами получены из сернокислых растворов (pH<1) при разных соотношениях исходных компонентов. Данные элементного анализа дали возможность установить, что железо(III) с TSC образует комплексы, в которых на один атом металла приходится две и три молекулы TSC, и их образование протекает по реакциям:



Оба комплекса, по данным химического анализа, содержат сульфатные ионы. Для установления способа координации TSC и сульфат ионов к железу(III) регистрировали и сопоставили ИК-спектры исходных соединений и синтезированных комплексов. В работах [3, 12, 13] интерпретированы и отнесены частоты колебания в ИК-спектре TSC и его комплексов с некоторыми переходными металлами. Для установления способа координации TSC к железу(III) нами были использованы данные этих работ. В таблице 1 приведены характеристические частоты инфракрасного поглощения TSC, сульфата железа и комплексов железа(III) с TSC при 400–4000 см⁻¹.

**Таблица 1.** Характеристические частоты инфракрасного поглощения TSC, сульфат железа и комплексов Fe(III)

Отнесение	Характеристические частоты, см ⁻¹			
	TSC	([Fe(TSC) ₂ SO ₄]) ₂ SO ₄	([Fe(TSC) ₃]) ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O
ν(NH)	3367ср.	3396сл.	3396сл.	-
	3263ср.	3279сл., 3261сл., 3258сл.	3300сл., 3275сл., 3264сл.	-
	3176с.	3170ср.	3188с.	-
	2972сл.	2970сл.	2970сл.	-
δ(NH ₂)	1645с.	1635с.	1649с.	-
	1620с.	1612с.	1612с.	-
δ(NH)+ν(CN)	1533с.	1559ср.	1556ср.	-
	1508оч.сл.	1508оч.сл.	1508оч.сл.	-
ν(CN)+δ(NH)	1485сл., 1458оч.сл.	1438ср., 1400сл.	1440ср., 1400ср.	-
Amide III	1317ср.	1355ср.	1355ср.	-
Amide III	1287ср.	1203сл.	1200сл.	-
ρ̇(NH ₂)	1165ср.	1120ср.	1120с.	-
ω(NH ₂) ν(NN)	1001с.	-	-	-
ν(CS)	800с.	694ср.	694ср.	-
SO ₄	-	1080оч.с.	1099оч.с.	1186с., 1117с., 1063с., 1015с.

ИК-спектр TSC (N^aH₂N^bHC^cSN^dH₂) в области 2900-3500 см⁻¹ имеет четыре полосы поглощения разной интенсивности (см. табл. 1), которые относятся к валентным колебаниям ν(N^dH₂)-3367 см⁻¹; ν(N^aH₂)-3263 см⁻¹, ν(N^bH)-3176 см⁻¹ и ν(NH)-2972 см⁻¹ соответственно [12]. Вышеуказанные полосы в спектрах комплексов состава ([Fe(TSC)₂SO₄])₂SO₄ и ([Fe(TSC)₃])₂(SO₄)₃ проявляют себя по-разному. Так, полоса ν(N^bH)-3176 см⁻¹ в ИК-спектре комплекса ([Fe(TSC)₃])₂(SO₄)₃, претерпевая небольшие изменения, проявляется при 3188 см⁻¹. Полоса, ответственная за ν(N^dH₂)-3367 см⁻¹ в спектре комплекса состава ([Fe(TSC)₃])₂(SO₄)₃, претерпевая высокочастотное смещение, проявляется при 3396 см⁻¹. Что касается полосы ν(N^aH₂)-3263 см⁻¹, то она в спектрах комплексов расщепляется на несколько полос с малой интенсивностью (например, в ИК-спектре ([Fe(TSC)₃])₂(SO₄)₃ обнаружены три полосы малой интенсивности при 3300, 3275 и 3264 см⁻¹ соответственно). Полоса TSC, проявляющаяся при 2972 см⁻¹, в спектрах комплексов претерпевает незначительное изменение. В ИК-спектре TSC в области 1700-1600 см⁻¹ проявляются две полосы сильной интенсивности при 1645 и 1620 см⁻¹. В ИК-спектре комплексов (см. табл. 1) происходит незначительное низкочастотное смещение полосы, проявляющейся в спектре TSC при 1620 см⁻¹. Полоса TSC при 1645 см⁻¹ в спектрах комплексов расщепляется и проявляется в виде двух полос сильной интенсивности (см. табл. 1). Наблюдаемые изменения в характере проявления полос поглощения, относящихся к валентным и деформационным колебаниям NH групп, связаны с координацией, скорее всего, атома азота гидразинового фрагмента молекулы TSC к железу(III).

Участие атома азота молекулы TSC в координации подтверждается также изменением частоты проявления полос, относящихся к валентным и деформационным



колебаниям NH-, CN- и NN-групп в спектрах комплексов, по сравнению с некоординированным TSC. Так, полоса, относящаяся к «AmideIII» (см. табл. 1) в ИК-спектре комплексов, претерпевает сильное низкочастотное смещение и проявляется для $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$ при 1203 см^{-1} , а в спектре $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$ – при 1200 см^{-1} . Очень интенсивная полоса в спектре TSC проявляется при 1001 см^{-1} . В эту полосу по данным работы [3] основной вклад вносят $\omega(\text{NH}_2)$ - и $\nu(\text{NN})$ -группы. Эта полоса в спектрах комплексов нами не обнаружена, т.е. она исчезает.

Многие исследователи [3-5, 12, 13] полосу, проявляющуюся в ИК-спектре TSC при $800\text{--}805 \text{ см}^{-1}$, относят к колебаниям $\nu(\text{CS})$ -группы. Эта полоса в ИК-спектрах синтезированных комплексов, в отличие от TSC, претерпевает очень сильное низкочастотное смещение и проявляется в спектрах синтезированных комплексов при 694 см^{-1} (см. табл. 1). Полученный экспериментальный факт является весомым доказательством участия атома серы молекулы TSC в координации с железом(III).

Доказательством существования сульфатного иона в составе комплексов является проявление полос, характерных для этого иона в ИК-спектрах комплексов. На рис. 1 и 2 приведены ИК-спектры $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$.

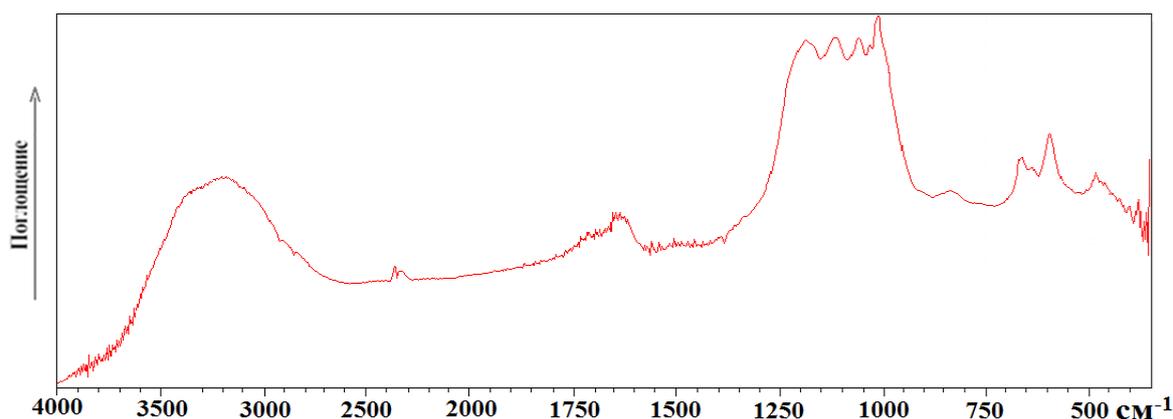


Рис. 1. ИК-спектр $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

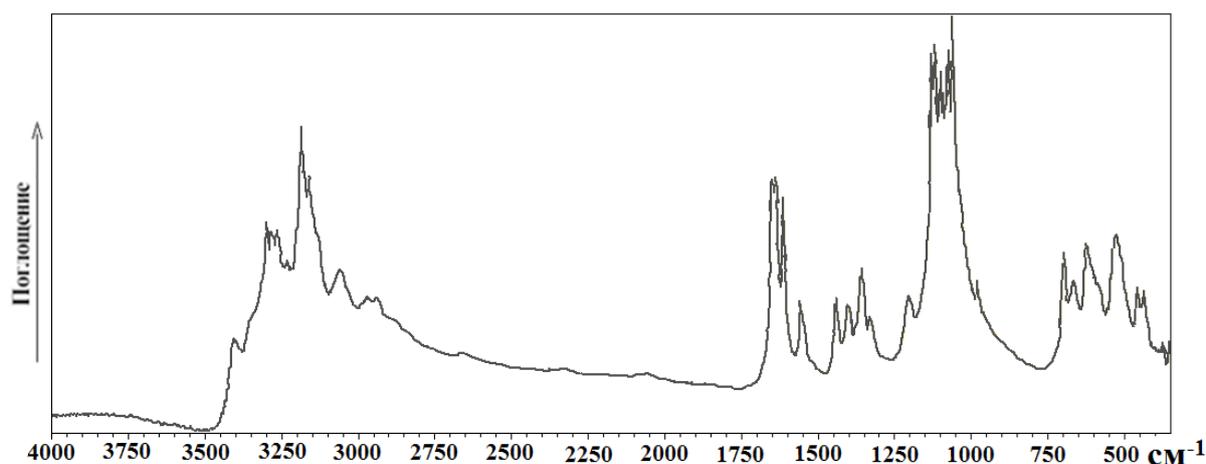


Рис. 2. ИК-спектр комплекса $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$



В ИК-спектре $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 3200 и 1614 см^{-1} проявляются полосы, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям гидроксильной группы молекулы воды. Эти полосы в ИК-спектрах $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$ и $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$ интерпретировать не удалось, так как в этих областях проявляется несколько интенсивных полос самого органического лиганда.

Для сульфатного иона по данным работы [14] характерны частоты колебания при ν_1 (983 см^{-1}), ν_2 (450 см^{-1}), ν_3 (1105 см^{-1}) и ν_4 (611 см^{-1}). В ИК-спектрах $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$ и $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$, в отличие от спектра TSC при 980 см^{-1} , проявляется полоса слабой интенсивности, которая, скорее всего, относится к ν_1 (983 см^{-1}) сульфатного иона. ИК-спектр $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в области 1000 - 1200 см^{-1} характеризуется набором чередующихся полос (см. рис. 1), которые, по данным [15], можно отнести к ν_3 сульфатных ионов, один из которых является мостиком между атомами железа. В ИК-спектре $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$ в этой области проявляются две полосы, сильная при 1080 см^{-1} и средняя при 1120 см^{-1} . Эти полосы отсутствуют в спектре TSC. Характер проявления полос, относящихся к $\nu_3(\text{SO}_4)$ в спектре комплекса даёт основание предположить, что из двух сульфатных ионов один находится во внутренней сфере комплекса. ИК-спектр комплекса состава $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$ при 1000 - 1200 см^{-1} характеризуются четырьмя полосами (1059 , 1072 , 1116 и 1126 см^{-1}), что однозначно свидетельствует о наличии сульфатных ионов в составе комплекса.

Таким образом, на основании проведённых ИК-спектроскопических исследований установлено, что синтезированные комплексы содержат полосы, характерные для железа(III), TSC и сульфат-ионов. Показано, что TSC координирует с железом(III) бидентатно посредством атомов серы и азота гидразинового фрагмента.

Проведённые термогравиметрические исследования показали, что процесс термического разложения комплексов отличается существенным образом от терморазложения исходных соединений. В отличие от $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, синтезированные тиосемикарбазидные комплексы железа(III) не содержат молекулы кристаллизационной воды. Термограммы комплексов также не содержат эффекты, характерные для плавления органических лигандов. Так, термограммма комплекса состава $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$ по кривой TG до 185 °C характеризуется неизменностью массы (рис. 3).

На кривой DTA в этой области температур также никаких эффектов не наблюдается, хотя температура плавления TSC равна 183 °C . Начиная от температуры 200 °C и заканчивая температурой 320 °C , кривая DTA комплекса характеризуется чередующимися экзо- и эндоэффектами. Потеря массы по кривой TG для экзоэффекта равна 2% от массы навески, а для эндоэффекта 11% . Для того, чтобы точно определить, какое изменение претерпевает комплекс в этой области температур, опираясь на данные термограммы комплекса, нами были поставлены опыты с большей навеской комплекса. Для этого $0,5 \text{ г}$ комплекса в изотермических условиях было выдержано до постоянной массы при температуре 320 °C в термощкафу. В результате цвет комплекса становится светло коричневым, а потеря массы составляет 12% от массы навески. Прогретый при 320 °C комплекс был проанализирован на содержание соответствующих элементов, которые оказались равными: Fe= $18,9\%$; N= $14,5\%$; S= $27,2\%$; C= $4,22\%$; H= $1,77\%$.

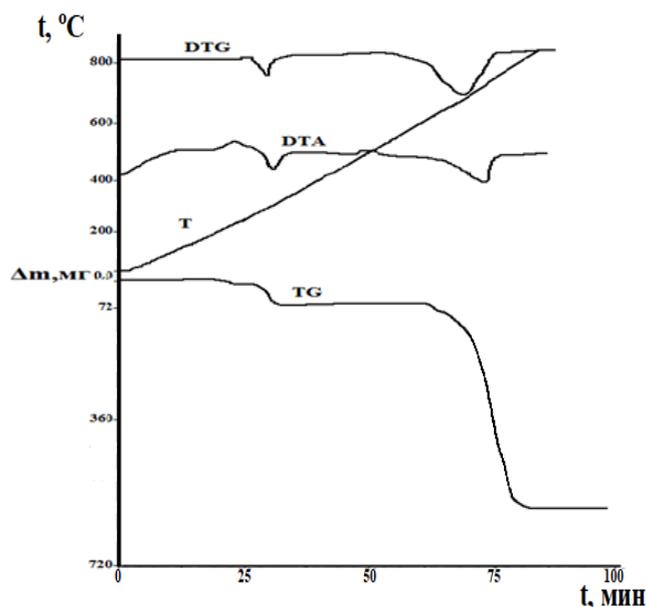
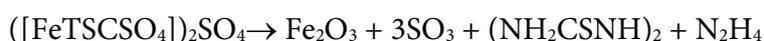


Рис. 3. Термограмма комплекса состава $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$

Учитывая потерю массы комплекса, по данным термограммы, а также процент потери массы комплекса при нагревании в термошкафу и данные элементного анализа, можно предположить, что в области температур 200–320 °C происходит разложение и удаление одной молекулы тиосемикарбазида из состава комплекса по уравнению:



Область температур 320–530 °C для комплекса характеризуется неизменностью массы. В этой области температур на кривой DTA также никаких эффектов не наблюдается. Начиная от 550 °C, комплекс резко теряет свою массу, и этот процесс заканчивается при температуре 740 °C. В этой области температур на кривой DTA наблюдается один эндоэффект. Процент потери массы по кривой TG в этой области температур составляет 84% от массы навески. Для того чтобы охарактеризовать продукт реакции, который образуется в результате терморазложения в области температур 550–740 °C, исходный комплекс массой 0,556 г был выдержан до постоянной массы в термошкафу при температуре 750 °C. Процент потери массы комплекса при этом составил 81%. Подвергнутая элементному анализу навеска после разложения в термошкафу содержала 68% Fe. Из полученных экспериментальных данных мы пришли к заключению, что в области температур 550–740 °C происходит полное разложение комплекса. При этом из состава комплекса сначала удаляется молекула тиосемикарбазида, а затем происходит разложение сульфата железа(III) с образованием оксида железа(III) по уравнению:



Термограмма комплекса, содержащего три молекулы TSC, которому соответствуют состав $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$, (рис. 4) отличается от термограммы двухзамещённого комплекса (разложение которого рассмотрено выше) тем, что на термограмме первого все потери массы характеризуются экзоэффектами.

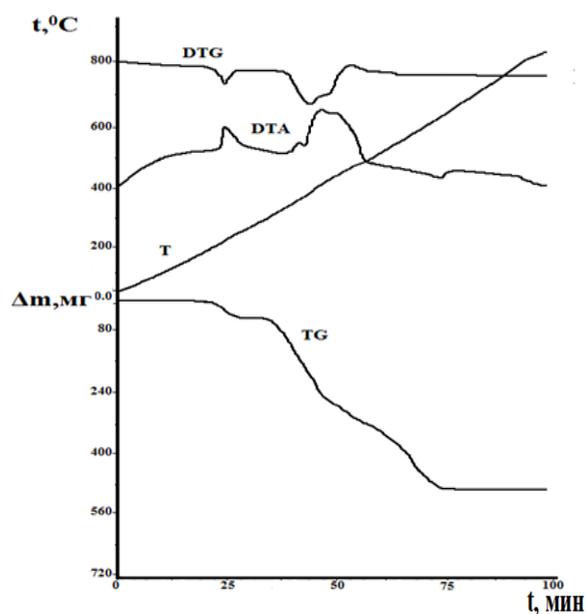
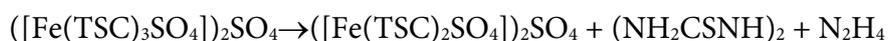


Рис. 4. Термограмма комплексов состава $([\text{Fe}(\text{TSC})_3]_2(\text{SO}_4)_3$

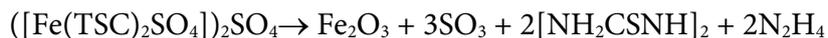
Термограмма $([\text{Fe}(\text{TSC})_3]_2(\text{SO}_4)_3$ до $190\text{ }^\circ\text{C}$ по кривой TG характеризуется неизменностью массы. На кривой DTA комплекса в этой области температур также никаких эффектов не наблюдается. Начиная с 200 и заканчивая $280\text{ }^\circ\text{C}$, комплекс теряет 6% от общей массы. Опираясь на данные термогравиметрии, нами был поставлен опыт с бóльшей навеской комплекса для более точного установления характера терморазложения. Прогретый при изотермических условиях $0,655\text{ г}$ комплекс меняет свой цвет от светло жёлтого до пепельного. Процент потери массы образца после нагревания составлял 6,9% от массы навески. Данные элементного анализа были следующими: Fe=14,9%; N=21,6%; S=28,8%; C=6,22%; H=2,77%.

Учитывая данные элементного анализа, процент потери массы комплекса и экзоэффект на термограмме можно предположить, что в этой области температур происходит разложение одной моли лиганда в составе комплекса и её удаление по уравнению



Начиная с 320 и заканчивая $660\text{ }^\circ\text{C}$, на термограмме комплекса наблюдаются три экзоэффекта. Первый экзоэффект приходится на температуру $380\text{ }^\circ\text{C}$, а второй и третий – на 420 и $460\text{ }^\circ\text{C}$. Для этих экзоэффектов потеря массы на кривой TG непрерывная и нет чётких разграничений. Потеря массы комплекса в области температур $320\text{--}660\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 65% от общей массы навески. Прогретый нами в изотермических условиях комплекс становится красно-коричневого цвета. Элементный анализ прогретого образца показал, что вещество состоит на 63% из железа.

Учитывая данные элементного анализа, процент потери массы образца при нагревании можно предположить, что в области температур $320\text{--}660\text{ }^\circ\text{C}$ происходит в начале разложение органических лигандов в составе комплекса, их удаление, а затем и разложение сульфата железа(III) по уравнению



Выше температуры 650 °С термограмма комплекса характеризуется эндоэффектом на кривой DTA, однако потеря массы комплекса по кривой TG не наблюдается. Эндоэффект без потери массы, скорее всего, связан с фазовыми переходами Fe₂O₃.

Кондуктометрический метод является одним из точных и удобных методов исследования свойств и состава координационных соединений. Ограничением к применению этого метода в координационной химии, во-первых, является то, что в водных растворах большинство комплексных соединений подвергаются гидролизу (при этом изменяется состав комплексов), во-вторых, комплексные соединения, содержащие в своём составе сложные органические молекулы, плохо растворяются как в воде, так и в органических растворителях и, в-третьих, на сегодняшний день пределы проводимости электролитов разного типа определены только для ограниченного числа растворителей. С этими трудностями пришлось столкнуться при исследовании электрической проводимости комплексов железа(III) с тиосемикарбазидом и его ацилпроизводным. В органических растворителях, для которых определен предел проводимости, синтезированные комплексы не растворяются. Эти соединения плохо растворяются и в воде. Однако нам удалось при нагревании приготовить растворы синтезированных комплексных соединений с концентрацией менее чем 0,0014 моль/л в воде.

В таблице 2 приведены значения температурной зависимости молярной электрической проводимости комплексов железа(III) с тиосемикарбазидом в воде.

Таблица 2. Данные температурной зависимости молярной электрической проводимости водных растворов синтезированных комплексов, $C=1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	Комплексные соединения	$\mu, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				
		293 К	298 К	303 К	308 К	313 К
1	$([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$	279	292	331	362	397
2	$([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$	587	648	712	732	760

Анализ данных таблицы показывает, что с возрастанием температуры электрическая проводимость всех синтезированных комплексов возрастает, что соответствует теории электропроводности об увеличении подвижности ионов при возрастании температуры. Если сравнить значения таблицы (температура 298 К) с литературными данными [16], то возможно определить тип электролита, к которым относятся синтезированные комплексы. Сульфатный комплекс железа(III), содержащий две молекулы TSC, относится к электролитам 2:1, а комплекс, содержащий три молекулы TSC, имеет проводимость, характерную электролитам, диссоциирующим с образованием пяти ионов.

Энергия активации электропроводности является количественной характеристикой подвижности ионов в растворе. Для расчёта энергии активации достаточно иметь экспериментальные данные температурной зависимости молярной электропроводности, которыми мы располагаем (см. табл. 2). Энергию активации из данных выше указанной таблицы можно рассчитать как аналитическим, так и графическим способом. Мы остановились на графическом способе определения энергии активации с использованием уравнения $lg \mu = -\frac{2,3E_a}{R} \frac{1}{T}$, который рекомендован в работе [17].



Энергию активации определяли из зависимости $\lg \mu = f(1/T)$ (рис. 5) для чего находили $\text{tg} \alpha$ прямых, а затем рассчитывали энергию активации из уравнения $\text{tg} \alpha = -\frac{E_{\lambda R}}{2,3}$.

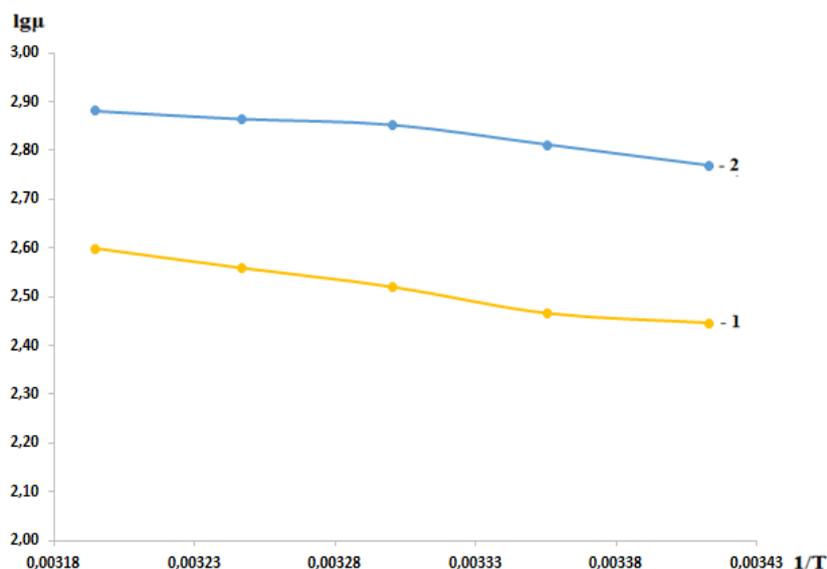


Рис. 5. Зависимость $\lg \mu = f(1/T)$ для комплексных соединений состава: 1- $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$; 2 - $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$

В таблице 3 приведены значения энергии активации электропроводности синтезированных комплексов в воде.

Таблица 3. Энергия активации синтезированных комплексов железа(III) с тиосемикарбазидом

№ п/п	Соединение	-tgα	$E_{\text{акт}}$, кал/моль
1	$([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$	732,18	2646,67
2	$([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$	510,97	1847,05

Из данных таблицы 3 видно, что энергия активации имеет минимальное значение для комплекса, который диссоциирует с образованием пяти ионов.

В таблице 4 приведены данные молярной электрической проводимости синтезированных комплексов при разбавлении.

Таблица 4. Данные концентрационной зависимости молярной электрической проводимости растворов комплексов при 298 К

№ п/п	Комплексные соединения	μ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$			
		Концентрация комплекса, моль/л			
		$1,4\cdot 10^{-3}$	$1,3\cdot 10^{-3}$	$1,2\cdot 10^{-3}$	$1,1\cdot 10^{-3}$
1	$([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$	274	297	322	343
2	$([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$	532	555	589	615

Из данных, приведённых в таблице 4, видно, что с разбавлением для всех комплексных форм не зависимо от типа электролита, к которым они относятся, электрическая проводимость возрастает, и эта зависимость в координатах μ от \sqrt{C} линейна, что характерно для сильных электролитов.



Для определения параметров кристаллической решётки синтезированных комплексов были зарегистрированы их рентгенограммы на рентгеновском дифрактометре марки «Дрон-3». Рентгенограммы идентифицировали по методу Стипла-Липсона [18]. На рис. 6 и 7 приведены рентгенограммы комплексов состава $([\text{Fe}(\text{TSC})_2(\text{SO}_4)])_2\text{SO}_4$ и $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$. Для обоих комплексов характерным является наличие большого количества резких рефлексов, что говорит об их высокой кристалличности.

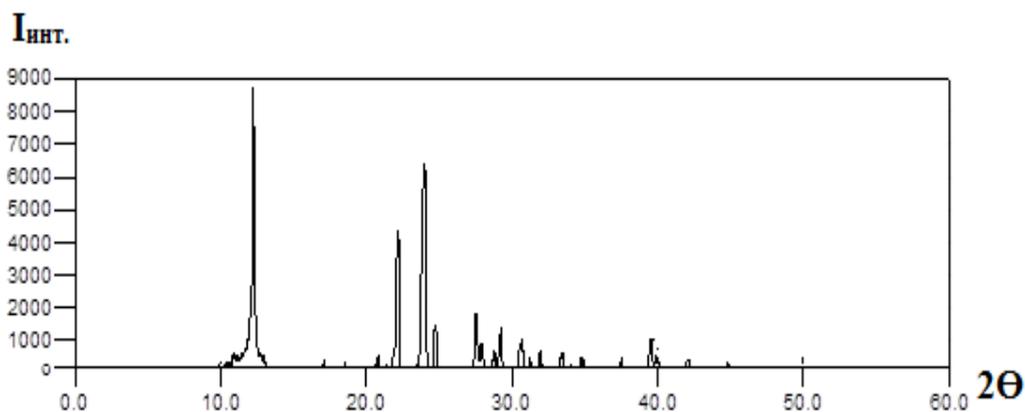


Рис. 6. Зависимость интенсивности линий от 2θ для комплекса $([\text{Fe}(\text{TSC})_2(\text{SO}_4)])_2\text{SO}_4$

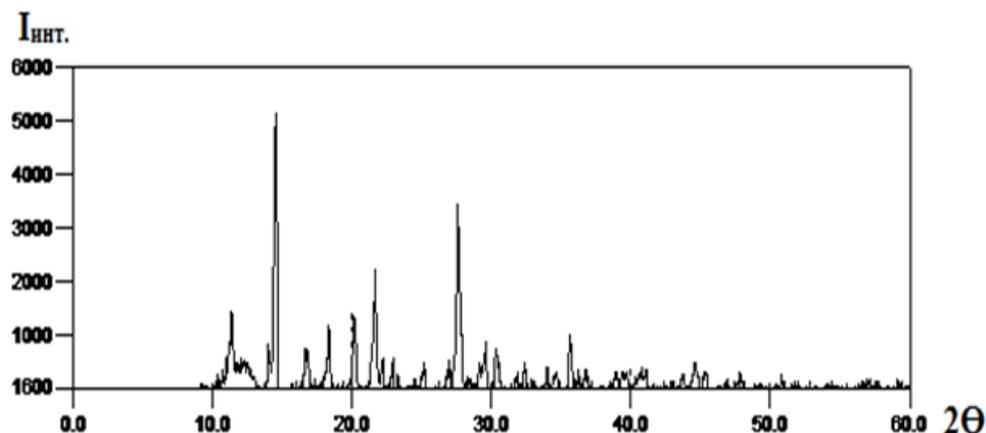


Рис. 7. Зависимость интенсивности линий от 2θ для комплекса $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$

Рассчитанные из порошковых рентгенограмм методом Стипла-Липсона [18] межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки комплексов приведены в таблицах 5, 6 и 7.

Таблица 5. Идентификация рентгенограммы комплекса $([\text{Fe}(\text{TSC})_2(\text{SO}_4)])_2\text{SO}_4$

№	2θ	$\sin^2\theta_{\text{эксп}}$	hkl	$\sin^2\theta_{\text{теор}}$
1	9,732	0,007195	1:0:0	0,0064000
2	10,24	0,007964	0:1:0	0,0079000
3	11,044	0,009260	0:0:1	0,0092600
4	12,308	0,011492	1:1:0	0,0143000
5	14,856	0,016713	1:0:1	0,0156600
6	15,112	0,017291	0:1:1	0,0171600
7	17,406	0,022895	1:1:1	0,0235600
8	18,436	0,025661	2:0:0	0,0256000
9	21,254	0,034009	2:0:1	0,0348600



№	2 θ	$\sin^2\theta_{\text{эксп}}$	hkl	$\sin^2\theta_{\text{теор}}$
10	23,534	0,041588	2:1:1	0,0427600
11	25,768	0,049719	1:1:2	0,0513400
12	26,307	0,051784	1:1:2	0,0513400
13	27,631	0,057024	2:2:0	0,0572000
14	28,623	0,061105	2:0:2	0,062640
15	32,942	0,080389	0:3:1	0,0803600
16	34,693	0,088893	1:0:3	0,0897400
17	35,432	0,092598	1:0:3	0,0897400
18	38,598	0,109229	0:3:2	0,1081400
19	40,328	0,118824	2:1:3	0,1168400
20	43,426	0,136869	3:3:1	0,1379600
21	43,929	0,139900	2:2:3	0,1405400
22	45,287	0,148222	3:1:3	0,1488400
23	49,576	0,175781	4:3:0	0,1735000
24	54,177	0,207358	4:3:2	0,2105400
25	55,669	0,218014	0:3:4	0,2192600
26	57,526	0,231542	2:4:3	0,2353400
27	59,329	0,244946	2:3:4	0,2448600

Таблица 6. Идентификация рентгенограммы комплекса $([\text{Fe}(\text{TSC})_3]_2(\text{SO}_4)_3$

№	2 θ	$\sin^2\theta_{\text{эксп}}$	hkl	$\sin^2\theta_{\text{теор}}$
1	10,225	0,007941	1:0:1	0,0080810
2	10,961	0,009122	0:1:1	0,0093420
3	11,382	0,009833	2:0:0	0,0109160
5	14,039	0,014935	0:2:0	0,0149060
6	14,516	0,015961	0:2:0	0,0159600
7	16,695	0,021076	0:2:1	0,0213120
8	16,827	0,021408	0:0:2	0,0214080
9	17,83	0,024015	1:0:2	0,0241370
10	18,335	0,025383	0:1:2	0,0253980
11	20,156	0,030621	3:0:1	0,0299130
12	21,648	0,035266	0:3:0	0,0359100
13	22,168	0,036959	2:1:2	0,0363140
14	22,928	0,039502	1:3:0	0,0386390
15	25,165	0,047457	2:3:0	0,0468260
16	26,979	0,054414	1:1:3	0,0548870
17	27,608	0,056931	0:3:2	0,0573180
18	29,589	0,065205	3:3:1	0,0658230
19	30,329	0,06843	2:3:2	0,0682340
20	32,392	0,077799	3:1:3	0,0767190
21	33,985	0,085408	1:3:3	0,0868070
22	35,671	0,093811	2:3:3	0,0949940
23	41,067	0,123029	1:5:2	0,1238870
24	45,386	0,148836	0:2:5	0,1497600
25	50,816	0,184094	0:5:4	0,1853820
26	57,658	0,232514	0:5:5	0,2335500
27	59,261	0,244436	2:5:5	0,2444660

**Таблица 7.** Структурные параметры кристаллических решеток комплексных соединений железа(III) с TSC и FTSC

Соединение	Лиганд	Параметры элементарной ячейки			Число струк. единиц в ячейке	Сингония
		a, Å	b, Å	c, Å		
$([\text{Fe}(\text{TSC})_3\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$	TSC	9,64	8,67	8,01	2	Орторомбич.
$([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$	TSC	14,76	12,20	10,54	2	Орторомбич.

Из данных таблицы 7 видно, что комплексы железа(III) с TSC имеют орторомбическую сингонию с числом структурных единиц в ячейке равное двум.

Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений использовали $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые были получены по методикам, описанным [19]. TSC-продажный имел марку «Т» и был перекристаллизован из водных растворов. В составе комплексов ионы Fe^{3+} и Cl^- определяли гравиметрическим методом [20]. Водород, углерод, азот и серу определяли на CHNS-элементном анализаторе «Vario-Microcube», ионы SO_4^{2-} и NO_3^- определяли потенциометрическим методом с использованием сульфат- и нитрат-селективных электродов. Растворы H_2SO_4 , HCl и HNO_3 разных концентраций были приготовлены из фиксаналов.

Инфракрасные спектры комплексов в области 400–4000 cm^{-1} регистрировали на Фурье ИК-спектрометре IRAffinity-1 (SHIMADZU, Япония) в виде таблеток с KBr. Электропроводность растворов синтезированных комплексов измеряли в закрытой термостатированной ячейке на приборе «HI 8733 Conductivitymeter». Рентгенограммы порошковых образцов снимали на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3» с использованием методов «Просвет» и «Отражение». Процесс термолиза образующихся комплексов изучали на дериватографе «Q-1500» системы «Паулик-Паулик-Эрдей».

Синтез $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$. К 10 мл кислого раствора, содержащего 1,0 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, при перемешивании на магнитной мешалке добавляли раствор, содержащий 0,32 г тиосемикарбазида. После шестичасового перемешивания на магнитной мешалке из раствора выпадает жёлтый осадок. Полученный комплекс был промыт в холодной воде и высушен в вакуум-эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Полученное соединение плохо растворяется в воде и органических растворителях. Найдено, %: Fe – 14,16; N – 22,64; H – 2,48; C – 6,19; S – 28,88. Для $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$ вычислено, %: Fe – 14,66; N – 22,00; H – 2,62; C – 6,28; S – 29,32.

Синтез $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$. К 10 мл кислого раствора, содержащего 1,0 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, при перемешивании на магнитной мешалке добавляли раствор, содержащий 0,49 г тиосемикарбазида. При этом в течение трех часов при перемешивании из раствора выпадает коричневатый осадок. Соединение промыто холодной водой и высушено в вакуум-эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Полученный комплекс плохо растворяется в воде и органических растворителях. Найдено, %: Fe – 12,13; N – 26,14; H – 3,05; C – 8,06; S – 30,06. Для $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$ вычислено, %: Fe – 11,84; N – 26,64; H – 3,17; C – 7,61; S – 30,44.



Выводы

1. Разработаны оптимальные методики синтеза и выделены в твёрдом виде новые координационные соединения железа(III) с TSC. Методами элементного анализа, кондуктометрии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии и рентгенографии доказана индивидуальность образующихся комплексов. Подтверждены данные потенциометрического титрования о ступенчатом характере комплексообразования железа(III) с TSC. Предложены наиболее вероятные реакции образования комплексов;

2. Методом кондуктометрии установлен тип электролита, к которому относятся синтезированные комплексы. Идентифицированы промежуточные и конечные продукты их термолитиза. ИК-спектроскопически показано, что TSC координированы железом(III) бидентатно посредством атомов серы и азота.

Список источников

1. Газиева Г.А., Кравченко А.Н. Тиосемикарбазиды в синтезе пяти- и шестичленных гетероциклических соединений // *Успехи химии*. 2012. Т. 81, № 6. С. 494–523.
2. Миронов А.Ю., Леонов В.В. Железо, вирулентность и межмикробные взаимодействия условно-патогенных микробов // *Успехи современной биологии*. 2016. Т. 136, № 3. С. 285–294.
3. Campbell M.J.-M. Transition metal complexes of thiosemicarbazideanc, thiosemicarbazones // *Coordination Chemistry Reviews*. 1975. Vol. 15. P. 273–319. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80276-3.
4. Амиджанов А.А., Курбанов Н.М., Ахмедов К.У. Комплексные соединения рения(V) тиосемикарбазидом // *Журн. неорганической химии*. 1990. Т. 34, вып. 10. С. 2557–2563.
5. Сафармамадов С.М. Комплексные соединения рения(V) с 4-метилтиосемикарбазидом, 4-метил-1,2,4-триазолтиол и их производными: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Душанбе, 1994. 13 с.
6. Рахимова М., Файзуллозода Э.Ф., Давлатшоева Дж.А., Эшова Г.Б. Влияние концентрационных параметров раствора гомогенной системы Fe(II)–Fe(III)–глицин– Na(H)ClO₄–H₂O на состав образующихся комплексов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 4, вып. 1. С. 15–21. DOI: 10.52957/27821900_2023_01_25. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5032/view>
7. Buvrayev E., Kadirova Sh., Tillayev S., Abilkasimova G., Tursunova N. Synthesis and investigation of mixed bioligand complexes with melamin and glycine // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журнал*. 2021. Vol. 10, no. 88. DOI: 10.32743/UniChem.2021.88.10.12332. URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/12332>
8. Попов Л.Д., Распопова Е.А., Бородкин С.А., Туполова Ю.П., Левченков С.И., Щербаков И.Н. Синтез и физико-химическое исследование фталазинилгидразона 2-аминопиридин-3-карбальдегида и комплексов металлов на его основе // *Журнал общей химии*. 2020. Т. 90, № 3. С. 432–440, DOI: 10.31857/S0044460X20030138.
9. Lee H.F., Yang C.-T., Fan D., Vittal J.J., John D. Ranford Synthesis, characterization and physicochemical properties of copper(II) complexes containing salicylaldehydesemicarbazone // *Polyhedron*. 2003. Vol. 22, no. 20. P. 2781–2786. DOI: 10.1016/S0277-5387(03)00402-9.
10. Сафармамадзода С.М., Курбонбеков Д.С., Мубораккадамов Д.А. Влияние температуры на устойчивость 2-этилимидазольных комплексов Au (III) // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 3. С. 58–64. DOI: 10.52957/27821900_2022_03_58. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5031/view>
11. Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамзода К.С. Синтез и физико-химические исследования комплексных соединений золота (3) с триазолами // *Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук*. 2020. № 1. С. 154–167.
12. Mashima M. The Infrared Absorption Spectra of (NH₂CONH-)2, NH₂CONHNH₂, (NH₂CSNH-)2 and NH₂CSNHNH₂ // *Bulletin of the Chemical Society of Japan in 1964*. 1964. Vol. 37, no. 7.



13. Wiles A., Suprunchuk T. The infrared absorption spectra of thiosemicarbazide and related compounds: NH and NH vibrations // *Canadian Journal of Chemistry*. 1969. Vol. 47. 1087. DOI: 10.1139/V69-173.
14. Lane M.D. Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals // *American Mineralogist*. 2007. Vol. 92. P. 1–18. DOI:10.2138/AM.2007.2170.
15. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
16. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985. 559 с.
17. Горбачева С.В. Практикум по физической химии. М.: Высшая школа, 1974. 496 с.
18. Липсон Г., Стиюл Г.М. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972. 384 с.
19. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Мир, 1974. 209 с.
20. Норова М.Т., Шодиева С.Ф., Хамзаева Г.Ч., Рачинская Г.Ф., Вахобова Р.У. Гравиметрия и вагитриметрия. Душанбе: Тадж. нац. ун-т, 2015. 107 с.

Поступила в редакцию 05.04.2024

Одобрена после рецензирования 16.05.2024

Принята к опубликованию 02.07.2024



Научная статья

УДК 691.175.664

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-23-36

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ТРИМЕРИЗАЦИИ ИЗОЦИАНАТА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИУРЕТАН-ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ

Р. Р. Власов, С. Д. Зайцев

Руслан Романович Власов, аспирант; Сергей Дмитриевич Зайцев, доктор хим. наук, доцент
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия
vlasovruslan.hs@yandex.ru, szay@inbox.ru

Ключевые слова:

полиуретан-полиизоциануратные пенопласты, тримеризация изоцианата, вторичные химические реакции, конверсия изоцианата в изоцианурат, остаточный изоцианат, аллофанат, карбодиимид, прочность на сжатие

Аннотация.

Полиуретан-полиизоциануратные (ПИР) пенопласты сегодня широко используются в качестве конструкционных и теплоизоляционных материалов. Катализаторы тримеризации изоцианата, используемые при синтезе данных пен, обладают довольно низкой селективностью по отношению к процессу образования изоцианурата. Как следствие, в рамках процесса синтеза ПИР пен протекает существенное количество не только целевых (первичных), но и побочных (вторичных) химических процессов. При помощи разработанных на основе метода внутреннего стандарта методик оценена зависимость расхода изоцианатных групп на образование основных первичных и вторичных продуктов от изоцианатного индекса композиции. Выявлено, что с повышением изоцианатного индекса конверсия изоцианата в изоцианурат существенно снижается. Исследовано влияние типа используемого катализатора тримеризации на химический состав и прочностные характеристики ПИР пенопластов. Показано, что катализаторы на основе органических солей щелочных металлов являются более селективными по отношению к процессу тримеризации изоцианата, чем третичные амины и производные четвертичных аммониевых оснований.

Для цитирования:

Власов Р.Р., Зайцев С.Д. Влияние катализатора тримеризации изоцианата на химический состав и прочностные характеристики полиуретан-полиизоциануратных пенопластов // От химии к технологиям шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 3. С. 23-36 URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>



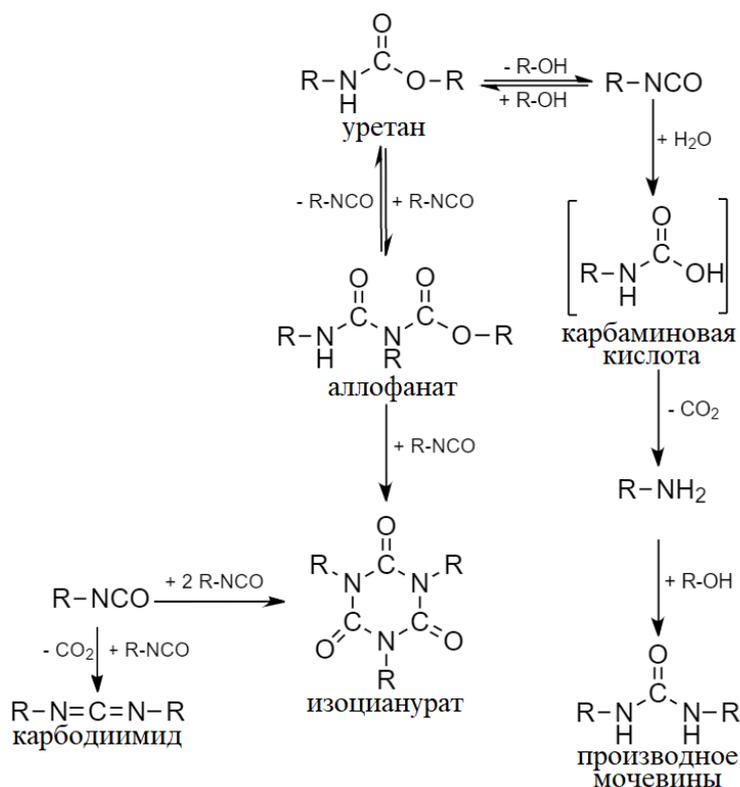
Введение

Жесткие полиуретановые пены сегодня широко используются в качестве теплоизоляционных материалов в таких областях, как строительство, производство бытовой техники и холодильного оборудования, транспортировка сжиженного природного газа, изоляция труб [1-3]. В том числе данные пенопласты нашли применение в качестве криоизоляционных материалов для космической промышленности [4-6].

Известно, что в ответ на все более строгие требования, предъявляемые к пенопластам, используемым в строительстве, предпринимаются огромные усилия для улучшения прочностных характеристик, термостойкости и огнестойкости полиуретановых пен. Одним из наиболее интересных путей решения этой проблемы, впервые предпринятым около шестидесяти лет назад, стало получение полиизоциануратных пенопластов, модифицированных уретановыми группами [7-10]. С химической точки зрения данные модифицированные уретаном макромолекулы представляют собой сополимеры, в основном состоящие из цепочек полиуретана и полиизоцианурата. Важнейшим параметром композиции, используемой для синтеза подобной полимерной матрицы, является так называемый изоцианатный индекс (ИИ), определяемый избытком изоцианата над теоретически необходимым количеством данного вещества для взаимодействия со всеми «активными» водородсодержащими группами, способными взаимодействовать с изоцианатами.

Для получения изоциануратных связей в композициях используются соответствующие катализаторы, способствующие протеканию процесса тримеризации изоцианатных групп. Высокое практическое значение данного процесса обуславливает пристальное внимание исследователей к вопросам, касающимся изучения кинетики и механизма данной реакции, а также поиска эффективных катализаторов, используемых в процессах получения изоцианурат-содержащих полимеров [11,12].

Процесс тримеризации изоцианатных групп может протекать самопроизвольно при температуре 373 К даже в отсутствие соответствующих катализаторов [13]. Для проведения процесса в более мягких условиях используют широкий спектр добавок, как правило, основного характера, например, третичные амины, четвертичные аммониевые основания, карбоксилаты, алкоголяты, фосфиты, фосфины и прочие производные калия, натрия, железа, кобальта, олова и других металлов [14-18]. Несмотря на весьма обширный перечень веществ, способных катализировать реакцию тримеризации изоцианата, селективность данных веществ по отношению к этому процессу крайне низка. Как следствие, при синтезе полиуретан-полиизоциануратных пенопластов протекает образование не только целевых (первичных) продуктов, но и ряда побочных (вторичных) связей:



В зависимости от состава используемой композиции реальное число вторичных химических реакций может быть существенно выше. Более подробное рассмотрение механизма тримеризации изоцианата в изоцианурат и описание побочных химических процессов представляет существенный интерес и представлено в работах [19-23].

Протекание данных вторичных химических процессов может существенным образом сказываться не только на химическом составе, но и на физико-механических свойствах получаемых ПИР пен. Следует отметить, что в литературе данная проблематика исследована крайне поверхностно. В связи с этим, в рамках настоящей работы проводилась количественная оценка протекания ряда первичных и вторичных химических процессов в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах с целью выявления их влияния на прочностные характеристики данных материалов.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты

В качестве композиции для получения полиуретан-полиизоциануратных пенопластов был использован ароматический полиизоцианат марки Voranate M229 (Dow, Нидерланды), а также смесь простых полиэфир-полиолов, кремнийорганического пеностабилизатора (Evonik Ind., Германия), воды и н-пентана (Х.Ч., Экос-1, Россия) в качестве вспенивающих агентов, пентаметилдиэтилентриамина (Evonik Ind., Германия) и раствора ацетата калия в диэтиленгликоле (в массовом соотношении 30:70, Evonik Ind., Германия) в качестве катализаторов. Количество вводимого в компонент полиизоцианата варьировали с целью достижения заданного изоцианатного индекса. Так, были получены ПИР пенопласты с изоцианатными индексами от 150 до 400 с шагом



в 50 единиц. Количество вводимого в компонент катализатора тримеризации (ацетата калия) изменяли в тенденции, аналогичной для полиизоцианата.

Выбор рецептуры ПИР пен на основе простых полиэфиров определяется тем, что в их инфракрасных спектрах практически отсутствуют интенсивные полосы поглощения в областях, которые могут быть использованы при изучении реакций, протекающих в процессе синтеза и последующего хранения исследуемых материалов.

В качестве альтернативных катализаторов тримеризации использовали 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол, 3-[3,5-бис[3-(диметиламино)пропил]-1,3,5-триазин-1-ил]-N,N-диметилпропан-1-амин, формиат 2-гидрокси-пропилтриметиламмония, 2-[(2-гидрокси-5-нонилфенил)метилметиламино]ацетат натрия, 2-этилгексаноат 2-гидроксипропилтриметиламмония, ацетат калия, 2,2-диметилпропионат-N,N,N-триметилметанамина и 2-этилгексаноат калия (Evonik Ind., Германия). Перечисленные добавки представляли собой как чистые вещества, так и растворы в диэтиленгликоле и дипропиленгликоле.

Для синтеза дифенилкарбодиимида были использованы фенилизоцианат (Acros Organics, Бельгия) и 3-метил-1-фенил-2-фосфолен-1-оксид (Alfa Aesar, США) в качестве катализатора. Фенилизоцианат очищали перегонкой при пониженном давлении.

Все использованные в работе материалы были предоставлены ООО «Изолан», г. Владимир.

Методика синтеза пенопластов

Для получения образцов пенопластов навески смесового полиэфирного компонента помещали в стеклянные сосуды объемом 1000 см³ и добавляли рассчитанное количество н-пентана, после чего смесь интенсивно перемешивали в течение двух минут. Далее в систему вводили полиизоцианат и смесь перемешивали в течение пяти секунд при помощи автоматического смесителя при скорости 3000 оборотов в минуту. Емкости плотно закрывались крышкой, предотвращая контакт воздуха с формирующимся пенопластом. Для полного исключения проникновения воздуха внутрь сосуда стыки крышки и стекла покрывали парафином Т-1 (Лукойл, Россия).

Вторая серия ПИР пенопластов с изоцианатным индексом 350, полученных при использовании различных катализаторов тримеризации, была синтезирована аналогичным способом, однако вспенивание производили в пластиковых стаканах объемом 1000 см³ без дополнительной изоляции сформированного пенопласта.

Методика ИК-спектроскопического анализа образцов

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two, оборудованном алмазной приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры регистрировали в области 4000-650 см⁻¹ при температуре 21 °С с разрешением 4 см⁻¹. Для каждого спектра проводили НПВО коррекцию и автоматическую базисную линию.

Количественную оценку расхода изоцианатных групп на образование основных содержащихся в ПИР пенопластах первичных и вторичных продуктов проводили методом внутреннего стандарта, описанного в работах [24, 25].



Методика элементного анализа

Элементный анализ синтезированного дифенилкарбодиимида проводили в качестве дополнительного индикатора корректности результатов осуществленного синтеза. Анализ проводили при помощи прибора PerkinElmer Series II CHNS/O Analyser в соответствии со стандартом ASTM D5291-21. Значения соотношений элементов в анализируемом веществе определяли по результатам трех независимых измерений.

Методика определения кажущейся плотности

Определение кажущейся плотности синтезированных пенопластов проводили в соответствии со стандартом ASTM D1622, для чего из полученных материалов вырезали кубические образцы размером 50мм×50мм×50мм. В работе приведены средние значения, полученные по результатам пяти независимых измерений.

Методика определения прочности на сжатие

Определение прочности на сжатие проводили по направлению вспенивания на универсальной испытательной машине Roell/Zwick Z005 при скорости деформации 10 мм/мин при 10%-ной линейной деформации в соответствии с методом EN 826:2013. В рамках данной работы приводятся относительные значения прочности на сжатие, численно равные отношению прочности на сжатие к квадрату кажущейся плотности образца пенопласта [26]. Результат является средним значением, рассчитанным по пяти независимым измерениям.

Основная часть

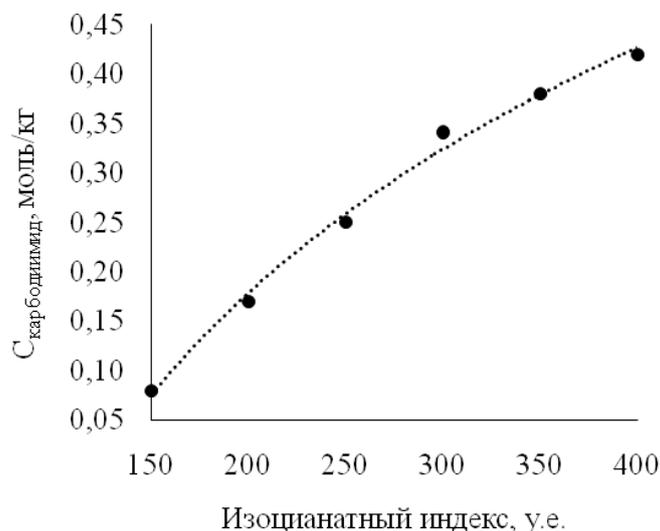
В работе [24] нами предложена методика количественной оценки расхода изоцианатных групп на протекание основных первичных и вторичных химических процессов, имеющих место во время формирования и хранения полиуретан-полиизоциануратных (ПИР) пенопластов. В настоящей работе в качестве основных вторичных процессов рассматриваются реакции образования аллофанатных и карбодиимидных групп. Одним из побочных (вторичных) продуктов, содержащихся в значительном количестве в составе ПИР пенопластов, является карбодиимид. Активное образование карбодиимидных связей в ходе синтеза ПИР пен имеет место лишь на поздних этапах синтеза, при достижении в ядре формирующегося полимера температуры порядка 150 °С [27]. Выделяющийся в ходе реакции углекислый газ приводит к резкому увеличению объема пенопласта. Оценка расхода изоцианата на образование карбодиимидных групп также представляет существенный интерес.

С целью проведения количественной оценки содержания карбодиимидных групп в анализируемых пенопластах была разработана соответствующая методика, базирующаяся на методе внутреннего стандарта. Калибровку предлагаемого метода количественной оценки производили в соответствии с методиками, описанными в работах [24, 25]. Синтез модельного дифенилкарбодиимида осуществляли в соответствии с методикой, описанной Campbell и др. [28]. Корректность осуществленного синтеза доказывали при помощи методов ИК-спектроскопии и элементного анализа (данные представлены в табл. 1). Значение калибровочной константы составило $0,022 \pm 0,001$.

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа синтезированного дифенилкарбодиимида

Молекулярная формула	
Теоретическая	Определенная экспериментально
$C_{13}H_{10}N_2$	$C_{13.1}H_{9.8}N_{2.0}$

Зависимость концентрации карбодиимидных групп от изоцианатного индекса композиции представлена на рис. 1.

**Рис. 1.** Зависимость концентрации карбодиимидных групп от изоцианатного индекса образца

Таким образом, количество карбодиимида в ПИР пенопласте закономерно возрастает с увеличением изоцианатного индекса, что согласуется с выводами Bhattacharjee и др. [29] Впоследствии, ввиду достаточно резкого снижения температуры системы, препятствующего дальнейшему активному протеканию процесса образования карбодиимидных связей, концентрация последних остается практически неизменной.

С целью проведения количественной оценки расхода изоцианатных групп на протекание основных первичных и вторичных химических процессов принимается допущение о том, что на момент регистрации ИК-спектров, спустя 10 минут после смешения компонентов, все гидроксильные группы используемых при синтезе полиэфиров и воды уже вступили в химическое взаимодействие с изоцианатом с образованием уретана и производного мочевины (в дальнейшем будет использоваться термин мочевина). Корректность данного допущения подтверждается отсутствием в полученных ИК-спектрах аналитических полос, характерных для валентных колебаний гидроксильных групп.

Расход изоцианатных групп на образование основных первичных и вторичных продуктов в зависимости от изоцианатного индекса композиции представлен на рис. 2. Количество изоцианата, затраченного на образование уретана и мочевины, в соответствии с принятым выше допущением, было оценено на основании теоретических расчетов; количество непрореагировавших изоцианатных групп, а также изоцианата, израсходованного в рамках процессов образования аллофаната, карбодиимида и изоцианурата, рассчитано на основании методик, описанных в рамках работы [24].

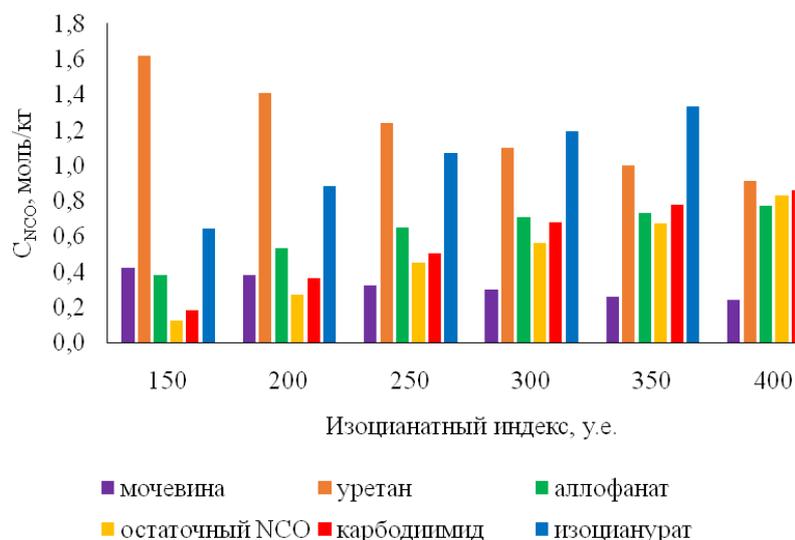


Рис. 2. Зависимость концентрации изоцианатных групп, аккумулированных в форме аналитических групп, от изоцианатного индекса пенопласта

Исходя из представленных на рис. 2 данных, расход изоцианата на образование уретановых и мочеви́нных связей закономерно уменьшается с увеличением изоцианатного индекса компонента из-за уменьшения массовой доли полиольной композиции в исходной смеси компонентов. С увеличением изоцианатного индекса компонента возрастает расход изоцианатных групп на образование аллофаната, карбодии́мида и изоцианурата.

Закономерно, что с ростом изоцианатного индекса возрастает количество изоцианата, затраченного на образование тримера. Тем не менее, важно провести оценку конверсии изоцианатных групп, которые теоретически могли вступить в процесс тримеризации и перейти в изоцианурат. Расчет конверсии изоцианата в изоцианурат производили в соответствии с уравнением (1). Отметим, что в расчете не учитываются изоцианатные группы, затраченные в рамках протекания целевых (первичных) химических процессов образования уретановых и мочеви́нных связей. Так, учтены исключительно концентрации изоцианатных групп, которые потенциально могли вступить в процесс тримеризации. Данная зависимость представлена на рис. 3.

$$\text{Конверсия} = \frac{C_{NCO \rightarrow \text{тример}}}{C_{NCO \rightarrow \text{пр.втор.гр.}}} \cdot 100, \quad (1)$$

где $C_{NCO \rightarrow \text{тример}}$ – количество изоцианатных групп, затраченных на образование изоциануратных связей, а $C_{NCO \rightarrow \text{пр.втор.гр.}}$ – количество изоцианатных групп, затраченных в рамках процессов образования аллофанатных и карбодии́мидных связей, а также непрореагировавших изоцианатных групп.

Исходя из представленной на рис. 4 зависимости, конверсия изоцианата в изоцианурат уменьшается с увеличением изоцианатного индекса компонента. Схожие результаты были получены авторами работ [30-32]. По-видимому, протекание большего количества вторичных химических процессов (в частности, аккумуляции существенного количества изоцианатных групп в форме карбодии́мида и аллофаната) при увеличении изоцианатного индекса способствует возникновению значительных пространственных



затруднений, существенно осложняющих процесс тримеризации. Несмотря на то, что с повышением изоцианатного индекса количество изоцианурата в системе растет (см. рис 2), конверсия изоцианата в изоцианурат существенно снижается.

В табл. 2 представлены показатели кажущейся плотности и прочности на сжатие полученных пенопластов. Зависимость относительной прочности на сжатие от изоцианатного индекса образца представлена на рис. 4.

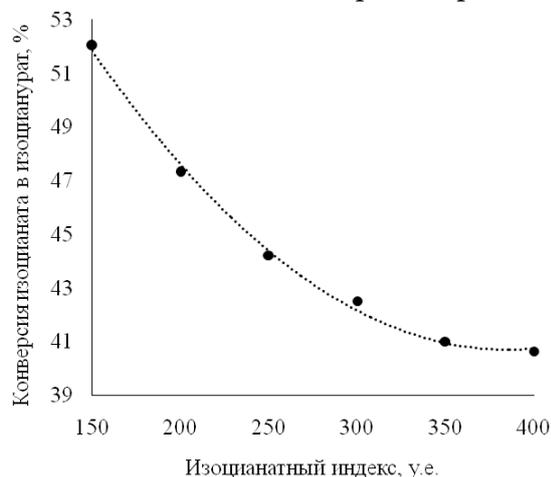


Рис. 3. Зависимость конверсии изоцианатных групп в изоцианурат от изоцианатного индекса образца

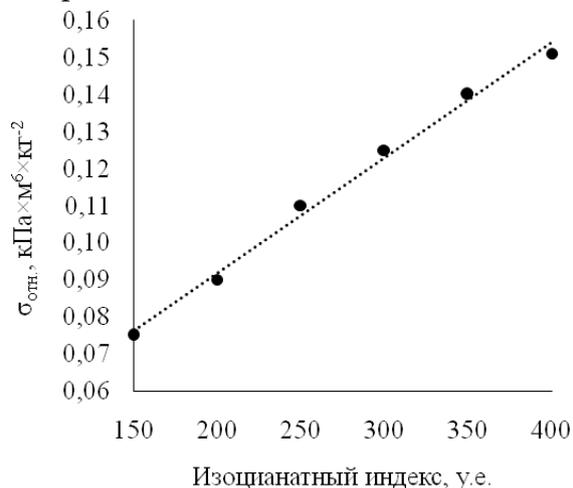


Рис. 4. Зависимость относительной прочности на сжатие от изоцианатного индекса ПИР пенопласта образца

Таблица 2. Кажущаяся плотность и прочность на сжатие полученных ПИР пенопластов.

ИИ, у.е.	150	200	250	300	350	400
$\gamma, \text{кг/м}^3$	50.1	49.9	50.2	50.2	50.0	50.1
$\sigma, \text{кПа}$	188.4	223.8	277.5	314.6	349.7	378.3

Как видно из представленной на рис. 4 зависимости, в рамках рассматриваемого нами диапазона значений изоцианатного индекса, увеличение данного показателя закономерно приводит к росту показателя относительной прочности на сжатие, что соответствует выводам Modesti и др. [30]. Вероятно, подобный эффект достигается главным образом за счет увеличения концентрации трехфункциональных изоциануратных групп, способствующих увеличению степени сшивки формирующегося пенопласта. Тем не менее, вопрос о влиянии глубины протекания вторичных химических процессов на физико-механические характеристики ПИР пенопластов остается открытым. Отметим, что в проанализированной литературе нам не удалось найти данных о влиянии рассматриваемых продуктов побочных реакций на прочностные характеристики полиуретан-полиизоциануратных пенопластов.

Как было сказано выше, химическая природа различных катализаторов тримеризации изоцианата, используемых при синтезе ПИР пенопластов, может существенно различаться. Отметим, что данные добавки являются относительно слабоселективными. Так, один и тот же катализатор может в разной степени воздействовать на ряд или весь перечень протекающих первичных и вторичных химических процессов. В данном случае будут иметь место изменения как химического



состава, так и вытекающие из него изменения физико-механических характеристик конечного продукта.

С целью одновременного изучения влияния катализаторов тримеризации на протекание вторичных процессов и прочностные характеристики пенопластов, была получена серия ПИР пен с изоцианатным индексом 350. В качестве катализаторов нами были использованы 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол (I), 3-[3,5-бис[3-(диметиламино)пропил]-1,3,5-триазин-1-ил]-N,N-диметилпропан-1-амин (II), формиат 2-гидрокси-пропилтриметиламмония (III), 2-[(2-гидрокси-5-нонилфенил)метилметиламино]ацетат натрия (IV), 2-этилгексаноат 2-гидроксипропилтриметиламмония (V), ацетат калия (VI), 2,2-диметилпропионат-N,N,N-триметилметанамина (VII) и 2-этилгексаноат калия (VIII). Так, в перечне рассматриваемых катализаторов присутствуют третичные амины, а также карбоксилаты четвертичных аммониевых оснований и щелочных металлов.

Указанные катализаторы тримеризации вводились в компонент, используемый для синтеза пенопласта, в эквимольных количествах (0.01 моль действующего вещества) как в виде чистых веществ, так и в качестве растворов в диэтиленгликоле или дипропиленгликоле. Гидроксильное число итоговых полиольных композиций было уравнено посредством введения заданного количества диэтиленгликоля, в тех случаях, когда это было необходимо.

При помощи описанных выше методик, спустя заданные временные промежутки в анализируемых образцах были оценены концентрации непрореагировавших изоцианатных групп, а также групп, затраченных на образование изоцианурата, карбодиимида и аллофаната. Определенные значения концентраций данных величин представлены в табл. 3.

Таблица 3. Концентрации изоцианатных групп, затраченных на образование аналитических групп, в образцах ПИР пенопластов

Время выдержки, ч.	Катализатор							
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
	C _{ост. NCO} , моль/кг							
0.2	1.32	1.11	0.80	0.51	0.77	0.61	0.61	0.67
24.0	0.62	0.45	0.45	0.38	0.39	0.42	0.35	0.24
	C _{NCO → карбодиимид} , моль/кг							
0.2	0.40	0.40	0.58	0.60	0.68	0.76	0.70	0.78
24.0	0.40	0.40	0.58	0.60	0.68	0.76	0.70	0.78
	C _{NCO → изоцианурат} , моль/кг							
0.2	0.52	0.73	1.04	1.01	1.09	1.27	1.19	1.34
24.0	0.54	0.76	1.07	1.05	1.13	1.31	1.23	1.38
	C _{NCO → аллофанат} , моль/кг							
0.2	0.89	0.76	0.69	0.68	0.74	0.65	0.67	0.58
24.0	0.87	0.73	0.65	0.65	0.70	0.63	0.64	0.56

Так, в ходе выдержки пенопластов, концентрация изоцианата, затраченного на образование карбодиимидных связей, ожидаемо оставалась неизменной, доля данных групп, переходящих в форму изоцианурата постепенно увеличивалась. Изоцианат,



аккумулированный в непрореагировавшем состоянии и в форме аллофанатных связей, постепенно расходовался на протяжении анализируемого временного промежутка. В определенной степени данный расход обусловлен образованием новых изоциануратных связей, однако большая часть данных групп вступала во взаимодействие с влагой воздуха и последующим образованием мочевиновых связей.

В табл. 4 представлена зависимость прочности на сжатие и высоты подъема столба ПИР пенопласта от типа используемого катализатора.

Таблица 4. Зависимость свойств ПИР пенопласта от типа используемого катализатора тримеризации

Катализатор	h, см	γ , кг/м ³	σ , кПа	$\sigma_{\text{отн.}}$, кПа \times м ⁶ /кг ²
I	97.0	63.7	394.2	0,097
II	128.3	54.8	347.6	0,116
III	129.6	45.0	266.8	0,132
IV	130.8	50.8	354.0	0,137
V	137.6	48.3	318.6	0,137
VI	143.8	48.2	324.9	0,140
VII	130.9	45.9	307.8	0,146
VIII	131.5	46.3	337.4	0,157

Отметим, что кажущаяся плотность, высота подъема полученных пенопластов и прочность на сжатие последних существенно изменяются при переходе от одного катализатора тримеризации к другому. Судя по всему, наблюдаемая разница является следствием из существенно разнящейся каталитической активности анализируемых веществ, проявляемой ими по отношению ко всей совокупности протекающих химических процессов.

Таким образом, сопоставив значения прочностных характеристик полученных пенопластов (табл. 4) и концентрации рассматриваемых групп (табл. 3), были построены зависимости изменения прочностных характеристик пенопластов от их химического состава (рис. 5).

Исходя из представленных на рис. 5 данных, имеют место достаточно четкие закономерности влияния химического состава пенопласта на его прочностные характеристики. Отмечается, что относительная прочность на сжатие пенопласта увеличивается с ростом степени изоциануратной и карбодиимидной сшивки, в то же время данный параметр уменьшается с увеличением количества свободного изоцианата и нестабильных аллофанатных связей в материале. Данные выводы частично согласуются с результатами работы Modesti и др. [30], в рамках которой авторы заключили, что увеличение содержания изоцианурата в пенопласте приводит к улучшению его прочностных характеристик. Тем не менее, слишком большое содержание изоцианурата должно приводить к повышению хрупкости пенопласта, которое наблюдается в случае чистых полиизоциануратных пен. Таким образом, необходимо соблюдать баланс содержания уретановых, изоциануратных и основных вторичных групп в составе материала для придания ему оптимальных прочностных характеристик.

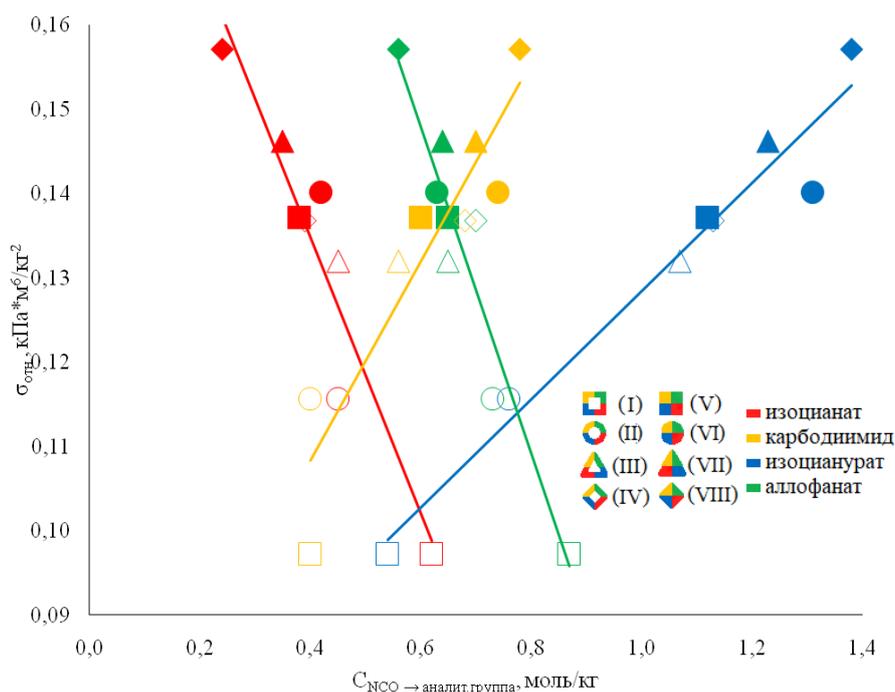


Рис. 5. Зависимости изменения прочностных характеристик от химического состава ПИР-пенопластов спустя 24 часа после смешения компонентов

В соответствии с формулой (1) для анализируемых образцов были рассчитаны значения конверсии изоцианата в изоцианурат. Данные представлены в табл. 5.

Таблица 5. Конверсия изоцианата в изоцианурат при использовании рассматриваемых катализаторов тримеризации

Катализатор	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Конверсия, %	22.2	32.5	38.9	39.2	39.0	42.0	42.1	48.3

Показано, что из проанализированного перечня добавок наиболее эффективными с точки зрения катализа процесса тримеризации являются органические соли щелочных металлов и четвертичных аммониевых оснований, что согласуется с заключением Jianping *и др.* [33]. Отмечается, что катализатором, который наилучшим образом способствовал повышению конверсии изоцианата в изоцианурат, являлся 2-этилгексаноат калия и, в меньшей степени, ацетат калия и 2,2-диметилпропионат-N,N,N,-триметилметанамина, что соответствует выводам, сделанным Lovenich *и др.* [32]. Таким образом, катализаторы на основе солей щелочных металлов лучшим образом катализируют процесс тримеризации, чем соли четвертичных аммониевых оснований, что соответствует результатам работ Dick *и др.* [34] и Clift *и др.* [35].

Выводы и рекомендации

Предложена методика количественного анализа расхода изоцианатных групп, затраченных в рамках синтеза ПИР пенопластов на протекание процессов образования изоциануратных, аллофанатных и карбодимидных групп. Показано, что с ростом изоцианатного индекса ПИР пенопластов максимальная возможная конверсия изоцианата в изоцианурат уменьшается ввиду весьма активного протекания



препятствующих вторичных химических процессов. Проанализировано влияние различных катализаторов тримеризации изоцианата на прочностные характеристики получаемых пенопластов и полноту протекания процессов образования изоцианурата, аллофаната и карбодиимида. Показано, что прочность на сжатие ПИР пенопластов возрастает с увеличением степени изоциануратной и карбодиимидной шивки и уменьшается при увеличении содержания аллофанатных и остаточных изоцианатных групп. На основании полученных данных, среди рассмотренного перечня добавок наибольшей конверсии изоцианата в изоцианурат удается достичь при использовании 2,2-диметилпропионата-N,N,N,-триметил-метанамина, ацетата и 2-этилгексаноата калия в качестве катализатора тримеризации изоцианата.

Список источников

1. **Das A., Mahanwar P.** A brief discussion on advances in polyurethane applications // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2020. Vol. 3. Issue 3. pp. 93-101. DOI: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542504820300269>
2. **Stirna U., Beverte I., Yakushin V., Cabulis U.** Mechanical properties of rigid polyurethane foams at room and cryogenic temperatures // *Journal of Cellular Plastics*. 2011. Vol. 47. Issue 4. pp. 337-355. DOI: 10.1177/0021955X11398381. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X11398381>
3. **Kim S.H., Kim B.K., Lim H.** Effect of isocyanate index on the properties of rigid polyurethane foams blown by HFC 365mfc // *Macromolecular Research*. 2008. Vol. 16. Issue 5. pp. 467-472. DOI: 10.1007/BF03218546. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03218546>
4. **Simon D., Borreguero A.M., de Lucas A., Rodriguez J.F.** Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability // *Waste Management*. 2018. Vol. 76. pp. 147-171. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.03.041. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X18301831>
5. **Zhang X.B., Yao L., Qiu L.M., Gan Z.H., Yang R.P., Ma X.J., Liu Z.H.** Experimental study on cryogenic moisture uptake in polyurethane foam insulation material // *Cryogenics*. 2004. Vol. 52. Issue 12. pp. 810-815. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2012.10.001. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011227512001981>
6. **Lee J.-R., Dhatal D.** Review of flaws and damages in space launch vehicle: structures // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2013. Vol. 24. Issue 1. pp. 4-20. DOI: 10.1177/1045389X12458041. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/1045389X12458041>
7. **Berardi U., Madzarevic J.** Microstructural analysis and blowing agent concentration in aged polyurethane and polyisocyanurate foams // *Applied Thermal Engineering*. 2020. Vol. 164. 114440. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2019.114440. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359431119330455>
8. **Qian X., Liu Q., Zhang L., Li H., Liu J., Yan S.** Synthesis of reactive DOPO-based flame retardant and its application in rigid polyisocyanurate-polyurethane foam // *Polymer Degradation and Stability*. 2022. Vol. 197. 109852. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109852. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141391022000386>
9. **Ball G.W., Haggis G.A., Hurd R., Wood J.F.** A New Heat Resistant Rigid Foam // *Journal of Cellular Plastics*. 1968. Vol. 4. Issue 7. pp. 248-261. DOI: 10.1177/0021955X6800400703. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X6800400703>
10. **Modesti M., Lorenzetti A.** Flame retardancy of polyisocyanurate-polyurethane foams: use of different charring agents // *Polymer Degradation and Stability*. 2002. Vol. 78. Issue 2. pp. 341-347. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00184-2. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141391002001842>
11. **Царфин М.Я.** Каталитические системы на основе алкоколятов и карбоксилатов четвертичного аммониевого основания для получения изоциануратсодержащих пенопластов : дис. ... канд. хим. наук. Владимир. 1990. 188 с.



12. **Kresta J.E., Hsieh K.H.** The Co-Catalytic Effect of Carbamate Groups in Cyclotrimerization of Isocyanates // *Die Makromolekulare Chemie*. 1978. Vol. 179. Issue 11. pp. 2779-2782. DOI: 10.1002/macp.1978.021791120. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.1979.021800429>
13. **Zhitinkina A.K., Shibanova N.A., Tarakanov O.G.** Kinetics and Mechanism of the Catalytic Cyclotrimerisation and Polycyclotrimerisation of Isocyanates // *Russian Chemical Review*. 1985. Vol. 54 Issue 11. pp. 1104-1125. DOI: 10.1070/RC1985v054n11ABEH003160. URL: <https://doi.org/10.1070/rc1985v054n11abeh003160>
14. **Farkas A., Mills G.A.** Catalytic Effects in Isocyanate Reactions // *Advances in Catalysis*. 1962. Vol. 13. pp. 393-446. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60290-4. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360056408602904>
15. **Dabi S., Zilkha A.** Synergistic effect in the trimerization of isocyanates by organometallic catalysts // *European Polymer Journal*. 1980. Vol. 16. Issue 9. pp. 827-829. DOI: 10.1016/0014-3057(80)90111-1. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0014305780901111>
16. **Bechara I.** Some Aspects of Innovative Catalysis of the Isocyanate Trimerization Reaction – Polyisocyanurate Foam Formation and Properties // *Journal of Cellular Plastics*. 1979. Vol. 15. Issue 2. pp. 102-113. DOI: 10.1177/0021955X7901500205. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X7901500205>
17. **Wakeshima I., Suzuki H., Kijima I.** The Cyclic Trimerization of Isocyanates by Organic Tin (II) Compounds Containing Sn-O-C Bonds // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1975. Vol. 48. Issue 3. pp. 1069-1070. DOI: 10.1246/bcsj.48.1069. URL: <https://academic.oup.com/bcsj/article-abstract/48/3/1069/7354657>
18. **Tiger R.P., Badayeva I.G., Bondarenko S.P., Entelis S.G.** Kinetics and mechanism of cyclic trimerization of isocyanates using a tertiary amine-alkylene oxide catalytic system // *Polymer Science U.S.S.R.* 1977. Vol. 19. Issue 2. pp. 484-495. DOI: 10.1016/0032-3950(77)90098-3. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0032395077900983>
19. **Reymore H.E., Carleton P.S., Kolakowski R.A., Sayigh A.** Isocyanurate Foams: Chemistry, Properties and Processing // *Journal of Cellular Plastics*. 1975. Vol. 11. Issue 6. pp. 328-344. DOI: 10.1177/0021955X7501100608. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Isocyanu-rate-Foams%3A-Chemistry%2C-Properties-and-Reymore-Carleton/1e5214dc5fdb9732d067e204e0eb05cb7bdc65f3>
20. **Guo Y., Muuronen M., Deglmann P., Lucas F., Sijbesma R.P., Tomovic Z.** Role of Acetate Anions in the Catalytic Formation of Isocyanurates from Aromatic Isocyanates // *Journal of Organic Chemistry*. 2021. Vol. 86. Issue 8. pp. 5651-5659. DOI: 10.1021/acs.joc.1c00119. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.joc.1c00119>
21. **Al Nabulsi A., Cozzula D., Hagen T., Leitner W., Muller T.E.** Isocyanurate formation during rigid polyurethane foam assembly: a mechanistic study based on in-situ IR and NMR spectroscopy // *Polymer Chemistry*. 2018. Vol. 9. Issue 39. pp. 4891-4899. DOI: 10.1039/C8PY00637G. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/py/c8py00637g>
22. **Gibb J.N., Goodman J.M.** The formation of high-purity isocyanurate through proazaphosphatrane-catalysed isocyanate cyclo-trimerisation: computational insights // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2013. Vol. 11. Issue 1. pp. 90-97. DOI: 10.1039/C2OB26547H. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ob/c2ob26547h>
23. **Shashoua V.E., Sweeny W., Tietz R.F.** The Homopolymerization of Monoisocyanates // *Journal of the American Chemical Society*. 1960. Vol. 82. Issue 4. pp. 866-873. DOI: 10.1021/JA01489A026. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01489a026>
24. **Zharkov V.V., Vlasov R.R.** A Quantitative Study of the Allophanate Formation Reaction in PIR Foams by FT-IR Spectroscopy // *Journal of Cellular Plastics*. 2022. Vol. 58. Issue 6. pp. 877-891. DOI: 10.1177/0021955X221141544. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0021955X221141544>
25. **Власов Р.Р., Рябов С.А.** Разработка методики количественного определения основных вторичных связей в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах // *XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке»*. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2023. Том 1. С. 378-379.
26. **Buist J.M., H. Gudgeon.** *Advances in Polyurethane Technology*. London: Maclaren and Sons LTD, 1968. 311 p.
27. **von Merten R. Lauerer D., Braun G., Dahm M.** *Über den Aufbau von Polyurethan-Kunststoffen. II. Die Struktur von Polyurethan-Schaumstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur, der Zeit und der Rezeptur;*



- IR-spektroskopische Nachweisgrenzen für Urethan- und Harnstoffgruppen in Polymeren // *Die Makromolekulare Chemie*. 1967. Vol. 101. Issue 1. pp. 337-366.
28. **Campbell T.W., Monagle J.J., Foldi V.S.** Carbodiimides. I. Conversion of Isocyanates to Carbodiimides with Phospholine Oxide Catalyst // *Journal of the American Chemical Society*. 1962. Vol. 84. Issue 19. pp. 3673-3677. DOI: 10.1021/ja00878a015. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja00878a015>
29. **Bhattacharjee D., Engineer R.** An Improved Technique for the Determination of Isocyanurate and Isocyanate Conversion by Photoacoustic FTIR // *Journal of Cellular Plastics*. 1996. V. 32. Issue 3. pp. 260-273. DOI: 10.1177/0021955X9603200304. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X9603200304>
30. **Modesti M., Lorenzetti A.** An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanurate-polyurethane foams // *European Polymer Journal*. 2001. Vol. 37. Issue 5. pp. 949-954. DOI: 10.1016/S0014-3057(00)00209-3. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014305700002093>
31. **Raffel B., Lovenich C.J.** High Throughput Screening of Rigid Polyisocyanurate Foam Formulations: Quantitative Characterization of Isocyanurate Yield via the Adiabatic Temperature Method // *Journal of Cellular Plastics*. 2006. Vol. 42. Issue 1. pp. 17-47. DOI: 10.1177/0021955X06060943. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X06060943>
32. **Lovenich C.J., Raffel B.** A Quantitative Investigation of the Effect of the Recipe on the Trimer-yield in Polyisocyanurate Foams // *Journal of Cellular Plastics*. 2006. Vol. 42. Issue 4. pp. 289-305. DOI: 10.1177/0021955X06063515. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X06063515>
33. **Li J.P., Ren F.J., Li L.H., Yan Y.** Study on the Capability of Trimerization Catalyst in PIR-PU Foam // *Plastic Additives*. 2014. Issue 6. pp. 49-53.
34. **Dick C., Dominguez-Rosado E., Eling B., Liggat J.J., Lindsay C.I., Martin S.C., Mohammed M.H., Seeley G., Snape S.E.** The flammability of urethane-modified polyisocyanurates and its relationship to thermal degradation chemistry // *Polymer*. 2001. Vol. 42. pp. 913-923. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00470-5. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386100004705>
35. **Clift S.M., Grimminger J., Muha K.** New Polyisocyanurate Catalysts for Rigid Polyurethane Foams // *Proceedings of SPI 35th Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference*. Boston. 1994. pp. 1-22.

Поступила в редакцию 29.05.2024

Одобрена после рецензирования 11.06.2024

Принята к опубликованию 02.07.2024



Научная статья

УДК 667.6

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-37-43

ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТХОДА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

А. Н. Колосова¹, Я. В. Кудрявцев², А. Е. Терешко²

Анастасия Николаевна Колосова, инженер-эколог; Ярослав Владимирович Кудрявцев, ассистент; Анастасия Евгеньевна Терешко, канд. хим. наук, доцент

¹ООО «ЭкоЦентр», Ярославль, Россия, lyapishnaska@yandex.ru

²Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, tereshkoe@ystu.ru

Ключевые слова:

пигмент, оксид железа, отход, пигментные свойства

Аннотация.

Определена возможность использования отхода металлургического производства Яковлевского горно-обогатительного комплекса, содержащего оксид железа, в качестве железооксидного пигмента, который мог бы быть представлен как аналог уже существующего на рынке железооксидного пигмента. Исследованы пигментные свойства отхода и возможность использования его в качестве сырья для синтеза красного железооксидного пигмента. Даны рекомендации по применению полученного продукта и показана возможность применения его в лакокрасочных покрытиях.

Для цитирования:

Колосова А.Н., Кудрявцев Я.В., Терешко А.Е. Получение железооксидных пигментов из отхода металлургического производства // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 3. С. 37-43. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>

Введение

На сегодняшний день горно-обогатительные комбинаты и металлургические заводы вырабатывают большое количество отходов, содержащих железо. Перед такими предприятиями остро стоит задача утилизации своих отходов. Одним из вариантов переработки железосодержащих отходов металлургических производств является использование их для получения железооксидных пигментов [1]. Они обладают хорошими пигментными свойствами, такими как укрывистость и маслосмолемкость, светостойкость и атмосферостойкость.

Из-за дефицита металлического железа появилась необходимость поисков альтернативных способов получения сырья для производства железооксидных пигментов. В качестве одного из вариантов сырья для получения пигментов может быть рекомендован отход металлургического производства, содержащий оксид железа. В ряде исследовательских работ прослеживается интерес к получению и созданию технологического процесса для получения железооксидного пигмента [2-17].



Из всего вышеперечисленного можно сделать вывод, что изучение получения железоксидных пигментов простым технологическим способом из отходов производства является актуальной задачей на сегодняшний день.

Объекты исследований

Для получения железоксидных пигментов в качестве сырья использовалась железосодержащая руда красного цвета (ЖРК) – отход, содержащий оксид железа, производства Яковлевского горно-обогатительного комплекса (ЯГОК). В качестве образца сравнения пигментных свойств был использован красный железоксидный пигмент (ТУ2322-166-05011907-98).

Был исследован элементный состав железосодержащей руды методом рентгенофлуоресцентного анализа (см. таб. 1). Как видно из данных табл. 1, железная руда содержит достаточное количество железа, которое, вероятнее всего, находится в оксидной форме. Следовательно, такая руда может использоваться для получения железоксидных пигментов.

Таблица 1. Элементный состав железосодержащей руды

Состав элементов, масс. %			
Fe	Al	P	V
41,376	0,022	0,156	0,022

Результаты исследований

С целью определения возможности использования руды в качестве пигмента были проведены исследования пигментных свойств и оценка ее диспергируемости. Результаты исследований пигментных свойств руды представлены в табл. 2.

Таблица 2. Исследования свойств ЖРК

Показатель	Значение
Размер частиц, мкм	2,0
Содержание железа, %	75,55
Маслоемкость, г/100 г	10,3
Укрывистость, г/м ²	55,5
Содержание водорастворимых солей, %	1,30
pH водной суспензии	7,46
Красящая способность, %	0,06
Цветовые характеристики (координаты цвета в системе CIEL*a*b*)	L*=14,60
	a*=21,28
	b*=46,88

Показано, что ЖРК имеет очень хорошее значение маслоемкости, которое может обеспечить высокую критическую объемную концентрацию пигмента в композиционном материале или покрытии. Значения укрывистости соответствуют железоксидным пигментам низкого уровня качества. Содержание водорастворимых солей и pH водной вытяжки железной руды соответствует требованиям для пигментов, однако содержание водорастворимых солей должно быть снижено промывкой.



Но при этом отмечается, что красящая способность очень низкая, всего 0,06 %. Неудовлетворительное значение красящей способности для руды ЯГОК связано как с недостаточной дисперсностью, так и с более низкой чистотой тона. Также, исходя из определённых координат цвета, показано, что железоксидная руда не соответствует требованиям по цвету красному железоксидному пигменту.

На рис. 1 приведена микрофотография железной руды. Из результатов микроскопии следует, что наличие белых вкраплений может резко ограничить использование этого продукта в качестве пигмента, т.к. такие примеси чаще всего обусловлены наличием трудно диспергируемого кварца.

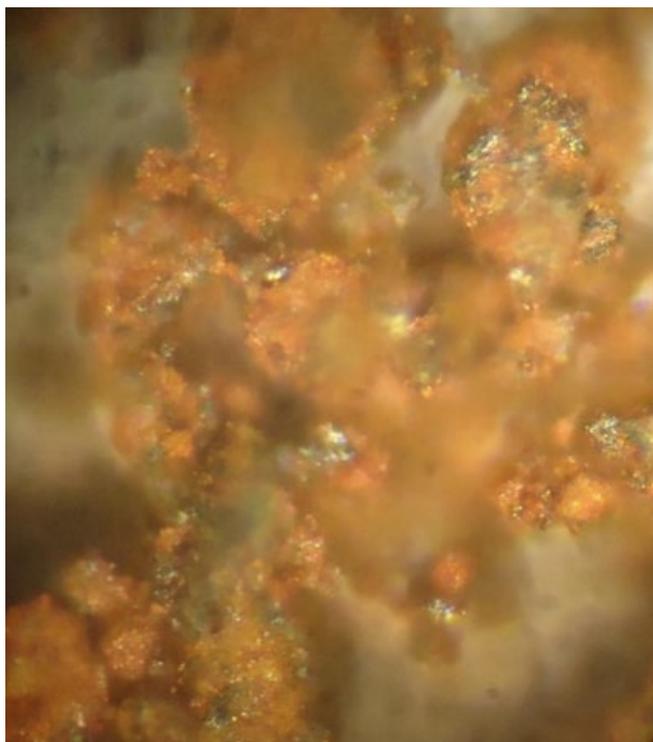


Рис. 1. Микрофотография железной руды ЯГОК (отраженный поляризованный свет, коаксиальное освещение, увеличение 800x)

Исходя из представленных исследований, можно заключить, что, ввиду низкой интенсивности, неудовлетворительных пигментных свойств, железоксидная руда производства ЯГОК не может быть использованы в качестве железоксидных пигментов.

Одним из вариантов использования отходов оксида железа является получение их при переработке продукта, содержащего железоксидных пигмент, обладающий, желательно, транспарентными свойствами. Наиболее распространенным способом получения железоксидных пигментов является прокалка железосодержащего сырья. В связи с этим была исследована возможность получения продуктов, обладающих пигментными свойствами, прокалкой образцов руды.

Синтез пигментов из ЖРК осуществлялся прокалкой в муфельной печи при температурах от 300 до 1000 °С. Зависимость свойств продуктов прокалки от температуры представлена в табл. 3. Накраски продуктов синтеза в полном цвете и в разбеле представлены на рис. 2-7.

**Таблица 3.** Исследования пигментных свойств продуктов синтеза

Показатель	300 °С	400 °С	500 °С	600 °С	800 °С	1000 °С
Средний размер частиц, мкм	2,9	3,80	2,8	4,40	4,1	7,1
Наивероятнейший размер частиц, мкм	1,47	1,88	1,38	2,20	2,04	3,54
Содержание железа, %	59,83	66,11	33,0	64,35	36,0	25,0
Маслоемкость, г/100 г	51	16,5	12	11,5	12	11
Укрывистость, г/м ²	15,66	23,33	30	26,07	30	28
Содержание водорастворимых солей, %	0,017	2,5	2,4	2,35	2,08	2,56
рН водной суспензии	7,50	6,89	6,85	6,728	6,92	7,23
Цветовые характеристики (координаты цвета в системе CIEL*a*b*)	L*=34,07 a*=13,08 b*=6,98 c=14,83 H=61,91 ⁰	L*=30,56 a*=10,31 b*=6,40 c=12,13 H=58,17 ⁰	L*=29,48 a*=10,81 b*=5,37 c=12,07 H=63,58 ⁰	L*=31,42 a*=10,54 b*=7,05 c=12,68 H=56,22 ⁰	L*=32,33 a*=14,79 b*=6,44 c=15,86 H=66,47 ⁰	L*=27,2 a*=11,27 b*=4,12 c=11,99 H=69,92 ⁰
Красящая способность, %	20	76	72	68	56	24

Как видно из представленных накрасок (см. рис. 2-7) и данных табл. 3, продукты синтеза имеют более насыщенные красный и коричневый цвета и хорошую интенсивность.

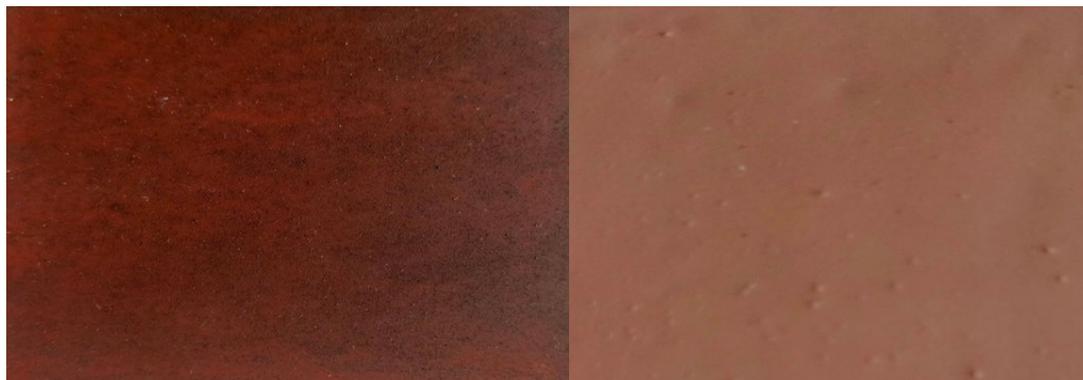
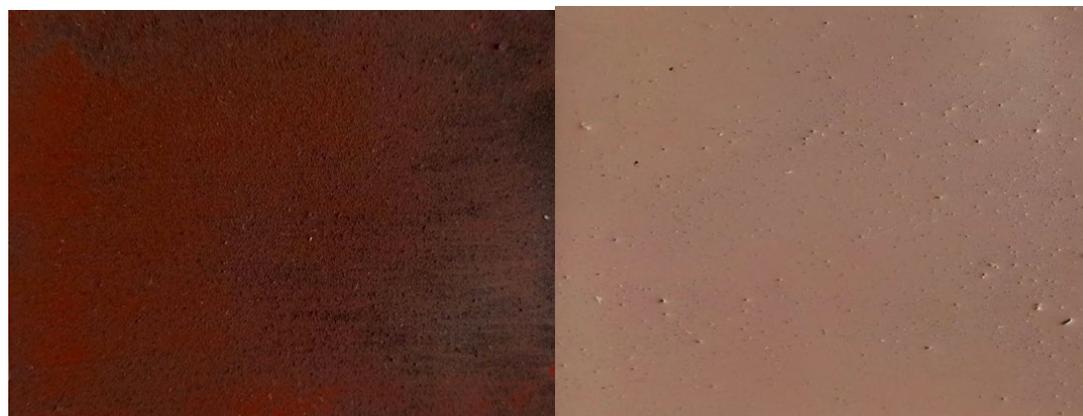
**Рис. 2.** Накраски продукта синтеза при температуре 300 °С в полном цвете (слева) и в разбеле (справа)**Рис. 3.** Накраски продукта синтеза при температуре 400 °С в полном цвете (слева) и в разбеле (справа)



Рис. 4. Накраски продукта синтеза при температуре 500 °С в полном цвете (слева) и в разбеле (справа)

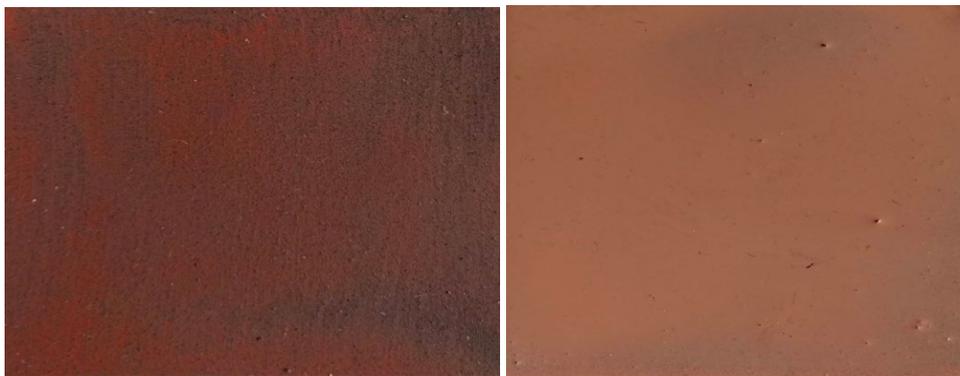


Рис. 5. Накраски продукта синтеза при температуре 600 °С в полном цвете (слева) и в разбеле (справа)



Рис. 6. Накраски продукта синтеза при температуре 800 °С в полном цвете (слева) и в разбеле (справа)



Рис. 7. Накраски продукта синтеза при температуре 1000 °С в полном цвете (слева) и в разбеле (справа)



Термически обработанные продукты от 300 °С до 1000 °С обладают схожими пигментными характеристиками. При максимальной температуре прокалки продукт имеет более низкую укрывистость и более высокую маслосъемкость по сравнению с образцом без прокалки. Это объясняется более крупным размером частиц. Образец, полученный при температуре 400 °С, по своим характеристикам наиболее близок к эталону и ЖРК без прокалки. Показано, что прокалка позволяет повысить красящую способность и улучшить укрывистость пигментов, снизить их маслосъемкость. Из данных таблицы видно, что наилучшими пигментными свойствами обладает продукт, полученный прокалкой при 400 °С. Повышение температуры прокалки выше 600 °С не эффективно, т.к. продукты полученные при более высокой температуре, обладают худшими значениями пигментных свойств.

Таким образом, наилучшими пигментными свойствами обладает продукт синтеза прокалкой при 400 °С.

Заключение

В ходе проведенных исследований показана возможность использования железосодержащего отхода металлургических производств в качестве сырья для синтеза железоксидных пигментов методом прокалки.

Были изучены свойства продуктов прокалки руды при различных температурах. Показано, что полученные пигменты обладают хорошей красящей способностью и укрывистостью пигментов, низкой маслосъемкостью. Установлено, что наилучшими пигментными свойствами обладает продукт, полученный прокалкой при 400 °С. Дальнейшее увеличение температуры прокалки не эффективно и не приводит к улучшению пигментных свойств.

Полученные в ходе исследований железоксидные пигменты могут быть рекомендованы к апробации в качестве пигментов для окраски цемента, тротуарной плитки, лакокрасочных материалов, а также для окраски бумаги в массе.

Список источников

1. **Ермилов, П.И.** Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы : [учебное пособие для вузов по специальности «Химическая технология лаков, красок и лакокрасочных покрытий»] / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. - Ленинград : Химия : Ленинградское отд-ние, 1987. - 198 с.
2. Пат. № CN107011702 C2. A kind of tribasic zinc phosphate wraps up the synthetic method of heat resistant type ferric oxide yellow pigment. Оpubл. 04.08.2017.
3. Пат. № CN 111909542 C1. Preparation method of high-covering-power iron oxide red-bentonite composite pigment. Оpubл. 10.11.2020.
4. Пат. № CN105110382 C2. Method for preparing high-purity gamma-Fe₂O₃ iron oxide red pigment. Оpubл. 02.12.2015.
5. Пат. № RU 2701032 C2. Красные железоксидные пигменты с улучшенными цветовыми параметрами / **Чаплик В., Кишкевич Ю., Шпигельхауэр Ш.** Оpubл. 11.10.2018.
6. Пат. № RU 2634017 C2. Способ получения сульфата магния и железоксидных пигментов из отходов производств / **Добровольский И.П., Капкаев Ю.Ш., Бархатов В.И., Костюнин С.В., Костюнина И.Л., Абызов В.А.** Оpubл. 23.10.2017.



7. Пат. № RU 2656047 С1. Способ получения железоксидных пигментов / **Ларин В.К., Бикбаев Л.Ш., Бибик Е.Г.** Оpubл. 30.05.2018.
8. Пат. № RU 2683100 С1. Способ получения минеральных железосодержащих пигментов и наполнителей / **Чичварин А.В., Смирнов В.П., Кантарчан М.В.** Оpubл. 26.03.2019.
9. Пат. № RU 2697459 С2. Получение красного железоксидного пигмента / **Чаплик В., Кеттелер Г., Кишкевич Ю.** Оpubл. 14.08.2019.
10. Пат. № RU 2756464 С1. Способ получения железо- и марганецсодержащих пигментов из отходов производств / **Капкаев Ю.Ш., Добровольский И.П., Бархатов В.И., Головачев И.В.** Оpubл. 30.09.2021.
11. Пат. 114683 RU U1. Установка для получения железоксидного пигмента из шлама станции водоподготовки / **Лукашевич О.Д., Усова Н.Т., Кутугин В.А., Топорков Н.Е.** Оpubл. 10.04.2012.
12. Пат. 2623928 RUC2. Способ глубокой утилизации железосодержащих отходов / **Башлыкова Т.В., Аширбаева Е.А.** Оpubл. 29.06.2017.
13. **Кудрявцев, Я.В., Колосова, А.Н., Терешко, А.Е.** Получение железоксидных пигментов из отходов металлургического производства // Семьдесят четвертая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием : сборник материалов конференции, Ярославль, 21 апреля 2021 года. Том 74. Часть 1. – Ярославль: Ярославский государственный технический университет, 2021. – С. 181-182.
14. **Колосова, А.Н., Терешко, А.Е.** Новые виды сырья для синтеза железоксидных пигментов // Семьдесят пятая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием : Сборник материалов конференции. В 3-х частях, Ярославль, 20–21 апреля 2022 года. Том 75. – Ярославль: Ярославский государственный технический университет, 2022. – С. 180-182.
15. **Колосова, А.Н., Кудрявцев, Я.В., Терешко, А.Е.** Покрытие на основе красного железоксидного пигмента, синтезированного из отходов металлургического производства // Семьдесят шестая Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием : Сборник материалов конференции. В 3-х частях, Ярославль, 19–20 апреля 2023 года. Том 76. – Ярославль: Ярославский государственный технический университет, 2023. – С. 183-185.
16. **Колосова, А.Н., Терешко, А.Е.** Получение железоксидных пигментов прокалочным способом из отходов металлургической промышленности. Семьдесят седьмая научно-техническая конференция студентов, магистров и аспирантов с международным участием : Сборник материалов конференции. В 3-х частях, Ярославль, 17-18 апреля 2024 г. Том 77. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2024. – С. 231-233.
17. **Кудрявцев, Я.В., Колосова, А.Н., Терешко, А.Е.** Использование железосодержащих отходов металлургических производств для получения железоксидных пигментов // Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология : Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции, Новомосковск, 31 октября – 02 ноября 2022 года. – Тула: Аквариус, 2022. – С. 285-289.

Поступила в редакцию 28.05.2024

Одобрена после рецензирования 19.06.2024

Принята к опубликованию 02.07.2024



Научная статья

УДК 543.421

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-44-53

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЧВ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ НА СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Zn, Pb, Cd, Cu)

А. И. Костоева, А. Я. Евлоева, А. Г. Акталиева

Ашура Ибрагимовна Костоева, старший преподаватель; Аза Якубовна Евлоева, старший преподаватель; Айна Гаруновна Акталиева, канд. хим. наук, доцент
Ингушский государственный университет, Магас, Россия
ashura.kostoeva@mail.ru; azaevlo@gmail.com; ajnaaktalieva889@gmail.com

Ключевые слова:

тяжелые металлы, загрязнение почвы, ПДК, ОДК, атомно-абсорбционный спектрометр, методика, исследования

Аннотация.

Изучены источники загрязнения почв тяжелыми металлами и их влияние на окружающую среду и на здоровье человека. Для оценки содержания тяжелых металлов в почвах на территории города Сунжа вблизи Федеральной трассы «Кавказ» 589км, проведен анализ содержания их кислоторастворимых форм. На основании полученных результатов сделаны выводы о степени загрязнения ими в выбранных объектах.

Для цитирования:

Костоева А.И., Евлоева А.Я., Акталиева А.Г. Исследование почв методом атомно-абсорбционной спектрометрии на содержание тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd, Cu) // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 2. С. 44-53. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>

Введение

В настоящее время важнейшим источником загрязнения окружающей среды являются ионы тяжелых металлов, содержащиеся в промышленных сточных водах предприятий различных отраслей промышленности, включая химическую, нефтехимическую, горнодобывающую и др. Тяжелые металлы способны накапливаться в окружающей среде, поскольку, в отличие от органических загрязнителей, не разлагаются микроорганизмами. Высокое содержание тяжелых металлов в объектах экосистемы, таких как растения, водоемы, почва, способствуют их накоплению в питьевой воде, пищевом сырье и продуктах питания, с которыми они попадают в организм человека, тем самым нанося серьезный вред здоровью [1-2].

Токсическое действие тяжелых металлов носит неспецифический характер, они способны соединяться с белками, нуклеотидами, коферментами, фосфолипидами, т.е. практически со всеми типами веществ, участвующими в метаболизме клеток [3].

Одним из сильнейших по действию и наиболее распространенным химическим загрязнением является загрязнение тяжелыми металлами. К тяжелым металлам относятся более 40 химических элементов периодической системы Д.И. Менделеева,



масса атомов которых составляет свыше 50 атомных единиц. Эта группа элементов активно участвует в биологических процессах, входя в состав многих ферментов. Группа «тяжелых металлов» во многом совпадает с понятием «микроэлементы».

Тяжелые металлы поступают в окружающую среду в ходе работы автотранспорта, а также при истирании дорожного покрытия. В результате выбросов выхлопных газов из автомобильных двигателей атмосфера обогащается рассеянным свинцом, кадмием, цинком, железом и другими металлами, оседающими на поверхность почвы в придорожной зоне.

В состав выхлопных газов входят угарный газ, оксиды азота и серы, углеводороды, соединения тяжелых металлов – вещества, чрезвычайно токсичные для живых организмов. Эти вещества вовлекаются в круговорот веществ, попадают в организмы растений, животных и человека [4].

Тяжелые металлы уже сейчас занимают второе место по степени опасности, уступая пестицидам и значительно опережая такие известные загрязнители, как двуокись углерода и серы. В перспективе они могут стать более опасными, чем отходы атомных электростанций и твердые отходы. Загрязнение тяжелыми металлами связано с их широким использованием в промышленном производстве. В связи с несовершенными системами очистки тяжелые металлы попадают в окружающую среду, в том числе в почву, загрязняя и отравляя ее.

В настоящее время в России для оценки загрязнения почв тяжелыми металлами используются как официально одобренные, так и не имеющие официального статуса нормативы. Основное их назначение – не допустить поступления в избыточном количестве антропогенно накапливающихся в почве твердых металлов в организм человека и тем самым избежать их негативного влияния. Тяжелые металлы не только негативно влияют на растения и на почвенно-грунтовые воды, но и на саму почву. Особенно восприимчивы к воздействию тяжелых элементов почвенные микроорганизмы, возможны также ухудшение фосфатного режима и потеря гумуса [5-7].

Исследование почвенного покрова на содержание тяжелых металлов имеет большое практическое значение. Так как тяжелые металлы могут носить негативный характер, необходимо, чтобы их содержание входило в ПДК. Полученные данные могут стать основой для мониторинговых исследований и комплексной оценки почвенного покрова. Также результаты исследования могут послужить основой и для плана работ по снижению концентрации тяжелых металлов.

Цель работы – определить влияние автотранспорта на почвенный состав пахотных земель. Для этого выбран участок земли, расположенный на территории города Сунжа вблизи Федеральной трассы «Кавказ», 589 км. Необходимо выявить содержание ионов тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb и Cu) в почве методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Изучить принцип работы атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией «КВАНТ.З».
- 2) Определить концентрацию каждого тяжелого металла (Zn, Pb, Cd, Cu) в образцах почв, взятых на расстоянии 5, 10 и 15 метров от автомобильной дороги.
- 3) Оценить степень загрязненности выбранного объекта.



Источники загрязнения почв тяжелыми металлами и их влияние на окружающую среду и на здоровье человека

Загрязнение – это все то, что появляется не в том месте, не в то время и не в том количестве, какое неестественно для природы, что выводит ее системы из равновесия, отличается от нормы. Загрязнения подразделяются на природные (вызванные естественными причинами) и антропогенные (связанные с деятельностью человека). Непосредственными объектами загрязнения служат атмосфера, вода, почва. Косвенными объектами загрязнения оказываются растения, животные, микроорганизмы, человек [5-6].

Химическое загрязнение – увеличение количества химических компонентов определенной среды, а также проникновение (введение) в нее химических веществ в концентрациях, превышающих норму или не свойственных ей. Химические загрязнения относятся к наиболее часто реализуемому виду загрязнений, производимых вследствие многообразной хозяйственной деятельности человека. Агенты химических загрязнений включают в себя широкий спектр химических соединений. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), таких соединений около 500 тыс., из которых около 40 тыс. – вредные вещества и около 12 тыс. – токсичные [4, 6].

Загрязнение тяжелыми металлами может повлиять на всю окружающую среду, но серьезная экологическая проблема и самые длительные последствия человеческой деятельности – загрязнение почв. Накопление тяжелых металлов в почве происходит в результате добычи, плавки металлических руд, промышленных выбросов и применения пестицидов, гербицидов и удобрений. Металлы, такие как Cd, Cu, Pb, Zn и металлоиды (например, As), считаются загрязнителями окружающей среды ввиду их стойкости, биоаккумулятивности и способности оказывать серьезное негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду [7].

Валовое содержание тяжелых металлов в естественных незагрязненных почвах обусловлено их концентрацией в исходной материнской породе и находится под влиянием почвообразовательных процессов и почвенных характеристик, таких как содержание органического вещества, реакция среды, гранулометрический состав. Однако уровень тяжелых металлов в настоящее время изменен под влиянием антропогенного фактора. В пределах городских территорий почвы подвергаются химическому, биологическому и радиоактивному загрязнению [8]. Особое внимание в оценке химического загрязнения почв уделяется загрязнению тяжелыми металлами и органическими токсикантами. Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах.

Основным показателем, характеризующим воздействие загрязняющих веществ на окружающую природную среду, являются предельно допустимая концентрация (ПДК). С позиции экологии предельно допустимые концентрации конкретного вещества представляют собой верхние пределы лимитирующих факторов среды (в частности, химических соединений), при которых их содержание не выходит за допустимые границы экологической ниши человека.



Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов в почвах с различными физико-химическими свойствами (валовое содержание, мг/кг) (дополнение к №1 к перечню ПДК и ОДК №6229-91) для определяемых элементов следующие: для почв, близких к нейтральным (суглинистые и глинистые) **Zn** - 220 мг/кг; **Cd** - 2,0 мг/кг; **Pb** - 130 мг/кг; **Cu** - 132 мг/кг [18].

От автотрасс в почву поступают свинец, кадмий, железо, никель, цинк, марганец и другие элементы. Свинец – первый элемент, который необходимо рассматривать при оценке влияния транспорта на состояние почв. Широкое использование в качестве добавки к бензину тетраэтилсвинца приводит к тому, что при его сгорании около 75 % содержащегося в бензине свинца выделяется в виде аэрозоля и рассеивается в воздухе [8].

Свинец. Наиболее серьезным источником загрязнения среды обитания организмов свинцом являются выхлопы автомобильных двигателей. Антидетонатор тетраметил – или тетраэтилсвинец – добавляют к большинству бензинов, начиная с 1923 г., в количестве около 80 мг/л. При движении автомобиля от 25 до 75 % этого свинца в зависимости от условий движения выбрасывается в атмосферу. Свинец не является жизненно необходимым элементом. Он токсичен и относится к I классу опасности. Его неорганические соединения нарушают обмен веществ и являются ингибиторами ферментов (подобно большинству тяжелых металлов), блокируют –SH группы белков, вызывают отравления, поражения нервной системы.

Кадмий и цинк. Кадмий, цинк и медь являются наиболее важными металлами при изучении проблемы загрязнений, так как они широко распространены в мире и обладают токсичными свойствами. Кадмий и цинк (так же как свинец и ртуть) обнаружены в основном в сульфидных осадках [5, 8, 9]. В результате атмосферных процессов эти элементы легко попадают в океаны. Кадмий обладает относительно высокой летучестью, поэтому он легко проникает в атмосферу. Источники загрязнения атмосферы цинком те же, что и кадмием. Цинк наименее токсичен из всех вышеперечисленных тяжелых металлов. Тем не менее все элементы становятся токсичными, если попадают в избытке; цинк не является исключением. Кадмий намного токсичнее цинка. Он и его соединения относятся к I классу опасности. Он проникает в человеческий организм в течение продолжительного периода, блокирует сульфгидридные группы ферментов, нарушает обмен железа и кальция, а также синтез ДНК. Вдыхание воздуха в течение 8 часов при концентрации кадмия 5 мг/м³ может привести к смерти [9, 18].

Медь. Медь обнаруживают в сульфидных осадках вместе со свинцом, кадмием и цинком. Она присутствует в небольших количествах в цинковых концентратах и может переноситься на большие расстояния с воздухом и водой. Поглощение больших количеств меди человеком приводит к болезни Вильсона, при этом избыток меди откладывается в мозговой ткани, коже, печени, поджелудочной железе. Особенности действия меди на организм: повышает клеточную проницаемость, ингибирует глутатион-редуктазу, нарушает метаболизм, взаимодействуя с –SH, NH₂, и COOH-группами [8-9].



Экспериментальная часть

В данной работе для проведения анализа на содержание металлов в растворах почвенных вытяжек был применен атомно-абсорбционный спектрометр «КВАНТ-Z». Спектрометр атомно-абсорбционный «КВАНТ.Z» предназначен для проведения количественного элементного анализа жидких проб различного происхождения и состава. Принцип действия спектрометров основан на методе электротермической атомно-абсорбционной (АА) спектрометрии [16]. Анализируемая проба испаряется в графитовой трубчатой печи, нагреваемой электрическим током. Свободные атомы определяемого элемента поглощают резонансное излучение, причем максимальное поглощение происходит на аналитической резонансной спектральной линии, которая обычно используется для АА измерений. Графитовая печь располагается в продольном переменном магнитном поле [13-14].

Атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС) позволяет определять валовое содержание Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Mn, Ti в почвах, многих биологически важных микроэлементов (валовое содержание и подвижные формы) - Zn, Cu, Co, Ni, Cr, V и др. Этим методом можно определить обменные основания и емкость поглощения, исследовать состав и количество водорастворимых катионов в почве [15]. Основными особенностями являются универсальность и селективность. Анализатор, благодаря своей высокой селективности, позволяет определять содержание широкого круга элементов в пробах самого разного состава – без или с минимальной пробоподготовкой. ААС с ЭТА (с электротермической атомизацией) и корректором неселективного поглощения во всем мире признан в качестве референтного метода при определении малых содержаний элементов в пробах сложного состава. Управление процессом измерения и обработка полученной информации производится с помощью компьютера с установленным программным обеспечением.

Определение Zn, Cd, Pb и Cu методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Метод атомно-абсорбционного спектрального анализа основан на явлении поглощения резонансного излучения свободными атомами элемента. Для каждого элемента существуют определенные разрешенные состояния – энергетические уровни. Следовательно, для каждого элемента существуют определенные длины волн излучения и поглощения [14].

В АА измерении используются резонансные линии, соответствующие переходам атомов с невозбужденного уровня на возбужденные уровни. Перевод пробы в состояние атомного пара производится в аналитической ячейке (графитовой трубчатой печи) электротермического атомизатора, нагреваемой до температуры атомизации определяемого элемента по специальной температурно-временной программе, включающей выпаривание пробы до сухого остатка, его озоление и атомизацию, сопровождающуюся измерением абсорбционности металла на его резонансной спектральной линии, излучаемой соответствующей лампой с полым катодом [13,17]. Условия проведения измерений на атомно-абсорбционном спектрофотометре с атомизацией в графитовой кювете для Zn, Cd, Pb и Cu приведены в табл. 1.



Таблица 1. Условия проведения анализа

Элемент	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Температура озоления, °С	Температура атомизации, °С
Cd	228,8	0,2	800	1400
Cu	324,8	0,7	1200	2400
Pb	283,3	0,2	1300	2200
Zn	213,9	0,2	700	1600

Основные этапы проведения исследования

1. Приготовление градуировочных растворов

Рабочие градуировочные растворы готовят в мерных колбах последовательным разбавлением. Для разбавления применяют азотную кислоту с массовой концентрацией 0,1 моль/дм³.

При приготовлении рабочих градуировочных растворов берем раствор основного объема (Zn - 1,0 мг/дм³, Pb - 1.0 мг/дм³, Cu - 0.50 мг/дм³, Cd - 0.50 мг/дм³) в мерные колбы 100 см³ и доводим до метки азотной кислотой с массовой концентрацией 0,1 моль/дм³, и тщательно перемешиваем. Азотную кислоту с концентрацией 0,1 моль/дм³ используют как фоновый раствор при установлении градуировочной характеристики.

В мерные колбы с градуировочными растворами добавляют концентрированную серную кислоту из расчета 0,5 см³ на 10 см³ градуировочного раствора.

Приготовление рабочих градуировочных растворов для анализа почв проводится в соответствии с табл. 2.

Таблица 2. Значения рабочих градуировочных растворов для анализа почв

Наименование металла	Массовая концентрация исходного раствора, мг/дм ³	Отбираемый объем промежуточного раствора, мм				
		Номер рабочего градуировочного раствора				
		1	2	3	4	5
Медь, свинец, цинк	2,0	20	50	100	200	400
Кадмий	0,5	4	10	20	40	80

Указанные в табл. 3 объемы промежуточных растворов кадмия, меди, свинца и цинка с массовой концентрацией 2,0 и 0,5 мг/дм³ отбирают с помощью дозаторов типа ДПВ-1 со сменными наконечниками и вносят в мерные колбы соответствующих вместимостей, доводят до метки фоновым раствором и перемешивают.

Для холостого измерения концентраций металлов в почвах навеску анализируемой пробы массой 2 г помещают в стеклянный стакан, приливают 10 см³ азотной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/дм³, перемешивают и нагревают смесь при температуре 90 °С. Затем отфильтровывают пробу через бумажный фильтр в мерную колбу на 100 см³ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

2. Подготовка пробы к анализу

Перед измерением концентрации металла в пробирку Эппендорфа вместимостью 2,0 см³ вносят дозатором типа ДПВ-1 раствор соответствующего модификатора (для кадмия, меди и свинца по 20 мкг/см³ Pd, а для цинка 100 мкг/см³ Mg) и доводят объем до метки подготовленной холостой пробой и перемешивают. Пересчитывают на среднее



содержание металла в одном фильтре. Это значение вычитают из результатов, полученных при анализе проб растворов.

3. Подготовка ААС с электротермической атомизацией

ААС готовят к работе для измерения массовых концентраций металлов в соответствии с руководством по эксплуатации ААС.

Дозирование пробы в графитовую кювету дозатором типа ДПВ-1 и температурно-временная программа нагрева атомизатора ААС для измерения массовой концентрации металлов выбираются также в соответствии с программой ААС [15, 16].

То есть программа автоматически устанавливает необходимую температуру и время проведения измерения для каждого металла соответственно.

4. Установление градуировочных зависимостей

Выполняют три измерения при атомизации градуировочного образца с нулевой концентрацией иона металла (холостая проба) и не менее трех измерений при атомизации градуировочных образцов в порядке возрастания их концентраций.

По полученным средним значениям аналитического сигнала холостой пробы и градуировочных образцов по программе обработки данных ААС рассчитываются градуировочные зависимости для каждого металла методом наименьших квадратов в координатах: концентрация металла в мкг/дм^3 – величина аналитического сигнала в единицах абсорбционности.

5. Порядок выполнения измерений

Для выполнения измерений на ААС приготовленный раствор дозируют в графитовую печь и выполняют измерение массовой концентрации каждого металла по соответствующей программе ААС. Повторяют измерение и значения массовой концентрации металла усредняют, если расхождение между ними не превышает величины предела повторяемости.

Затем по градуировочной характеристике находят значение массовой концентрации определяемого элемента в анализируемых и холостом растворах по среднему значению выходного сигнала.

Значение массовой концентрации элемента в растворах (C_{m1} , C_{m2} – параллельные определения и C_x) при использовании программного обеспечения прибора указывается автоматически.

Вычисляют среднее значение массовой доли элемента для двух определений ($\bar{X}^{ААС}$) по формуле:

$$\bar{X}^{ААС} = \frac{X^{ААС_1} + X^{ААС_2}}{2} \quad (1)$$

и проверяют приемлемость результатов параллельных определений по условию:

$$\frac{X^{ААС_1} - X^{ААС_2}}{\bar{X}^{ААС}} \cdot 100 \leq d, \quad (2)$$

где d - норматив (предел повторяемости результатов параллельных определений); $d = 30\%$ [16].



Результаты анализа

Полученные в ходе анализа числовые значения концентраций металлов, содержащихся в пробах почв, взятых на расстоянии 5, 10 и 15 метров от дороги, указаны в табл. 3.

Таблица 3. Числовые значения концентрации определяемых металлов в образцах почв

Числовые значения концентраций металлов в образце почвы, отобранной на расстоянии 5 метров от дороги			
Наименование металла	Значение холостой пробы	Наиболее близкие значения	Среднее арифметическое значение
Cu	0,069	0,264±0,395	0,330
Pb	0,160	0,690±0,520	0,605
Cd	0,013	0,035±0,010	0,027
Zn	0,046	0,680±0,557	0,619

Числовые значения концентраций металлов в образце почвы, отобранной на расстоянии 10 метров от дороги			
Наименование металла	Значение холостой пробы	Наиболее близкие значения	Среднее арифметическое значение
Cu	0,069	0,270±0,341	0,306
Pb	0,160	0,645±0,523	0,584
Cd	0,013	0,019±0,024	0,021
Zn	0,046	0,462±0,414	0,438

Числовые значения концентраций металлов в образце почвы, отобранной на расстоянии 15 метров от дороги			
Наименование металла	Значение холостой пробы	Наиболее близкие значения	Среднее арифметическое значение
Cu	0,044	0,283±0,305	0,294
Pb	0,105	0,525±0,498	0,517
Cd	0,023	0,011±0,013	0,012
Zn	0,031	0,423±0,460	0,428

Последним действием с помощью формул 1 и 2 вычислены полученные числовые значения, указанные в таблицах выше, и получены следующие округленные средние значения для каждого отдельного металла (табл. 4).

Таблица 4. Средние значения массовой доли определяемых металлов

Металлы, содержащиеся в пробах почв на расстоянии 5 метров от дороги	Среднее значение, вычисленное по формулам 1 и 2	Металлы, содержащиеся в пробах почв на расстоянии 10 метров от дороги	Среднее значение, вычисленное по формулам 1 и 2	Металлы, содержащиеся в пробах почв на расстоянии 15 метров от дороги	Среднее значение, вычисленное по формулам 1 и 2
Cu	39,7	Cu	23,2	Cu	7,5
Pb	28,1	Pb	20,9	Pb	5,2
Cd	59,3	Cd	23,8	Cd	16,7
Zn	19,9	Zn	10,9	Zn	8,3



В результате проведения анализа на атомно-абсорбционном спектрометре было обнаружено, что в пробах почв, расположенных ближе к автотранспортной дороге (на расстоянии 5 метров) содержание металлов больше, чем в пробах почв, находящихся на расстоянии 10 и 15 метров от дороги. По сравнению с ориентировочно допустимыми концентрациями (ОДК) и предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) показатели не превышают значения допустимых концентраций (перечень ПДК и ОДК №6229-91 [17]), но важно сделать вывод о том, что автотранспорт оказывает сильное влияние на загрязнение почв, расположенных вблизи автодороги.

Более наглядно результаты лабораторных анализов методом атомно-абсорбционной спектрометрии представлены на рис. 1.

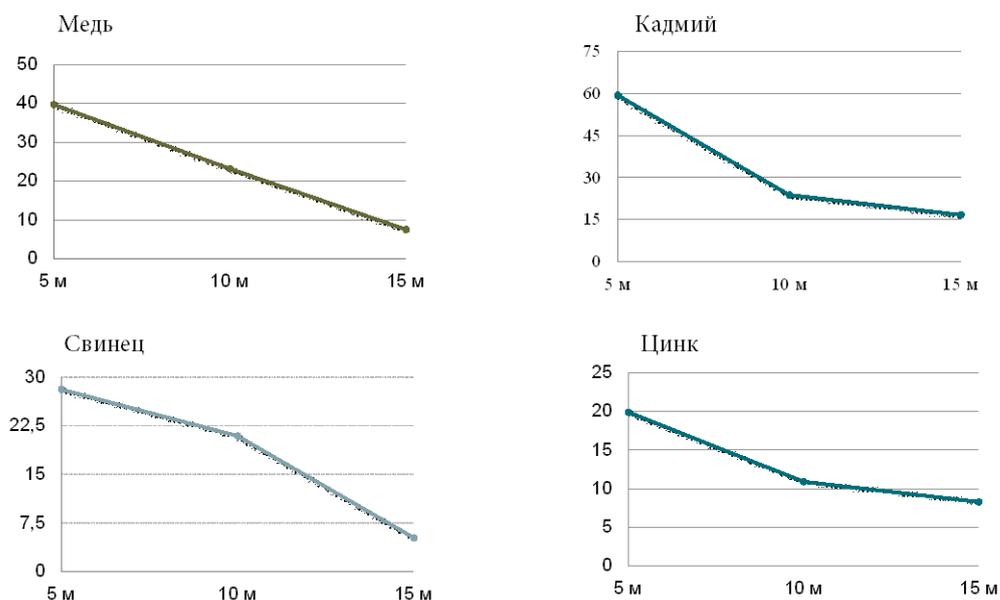


Рис. 1. Значение результатов лабораторных анализов методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Заключение

При современном развитии автомобильной промышленности и постоянном росте числа автомобилей отрицательное воздействие автотранспорта на окружающую среду и человека ощущается все более остро, что приводит к необходимости детального изучения всех аспектов этого вопроса, разработки системы мониторинга и поиска решений по минимизации вредного влияния.

Повышение осведомленности и внимание к данной проблеме необходимы, чтобы обеспечить безопасное окружающее пространство и сохранить здоровье будущих поколений.

Список источников

1. Никифорова Т.Е., Вокурова Д.А., Софронов А.Р. Извлечение ионов меди сорбентом на основе льняного волокна, модифицированного L-аргинином // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 3. С. 17-26. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5031/view> (дата обращения 03.07.2024).



2. **Vardhan K.H., Kumar P.S., Panda R.C.** A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: current trends and future perspectives // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 290. 111197. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111197.
3. **Lindholm-Lehto P.** Biosorption of heavy metals by lignocellulosic biomass and chemical analysis // *BioRes.* 2019. Vol. 14(2). Pp. 4952–4995. DOI: 10.15376/biores.14.2.Lindholm-Lehto.
4. **Водяницкий Ю.Н.** Природные и техногенные соединения тяжелых металлов в почвах // *Почвоведение.* 2014. №4. С. 1-131. DOI: 10.7868/S0032180X14040108.
5. Техногенное загрязнение природной среды: [сайт]. URL: <https://studfile.net/preview/7615608/page:9/> (дата обращения 03.07.2024).
6. **Водяницкий Ю.Н.** Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор) // *Почвоведение.* 2013. №7. С. 872. DOI: 10.7868/S0032180X13050171
7. **Болтунова А.Д., Смирнова С.В., Солтис В.В.** Накопление тяжелых металлов в почвах под влиянием промышленного производства // *Современные проблемы науки и образования.* 2017. № 4. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=26637> (дата обращения 03.07.2024).
8. **Ладонин, Д.В.** Соединения тяжелых металлов в почвах - проблемы и методы изучения // *Почвоведение.* 2002. №6. С. 682-692.
9. **Сердюкова. А.Ф., Барабанщиков Д.А.** Последствия загрязнения почвы тяжелыми металлами // *Молодой ученый.* 2017. № 51 (185). С. 131-135. URL: <https://moluch.ru/archive/185/47382/>
10. **Водяницкий Ю.Н., Ладонин Д.В., Савичев А.Т.** Загрязнение почв тяжелыми металлами. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – М.: Типография Россельхозакадемии, 2012. – 304 с.
11. **Минкина Т.М., Могузова Г.В., Назаренко О.Г.** Состав соединений тяжелых металлов в почвах. - Ростов-на-Дону: Южный федер. ун-т, 2009. – 208 с.
12. **Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Власов Д.В.** Факторы накопления тяжелых металлов и металлоидов на геохимических барьерах в городских почвах // *Почвоведение.* 2015. №5. С. 536-553.
13. **Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М.** Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью: Методическое пособие для практического использования в санитарно-гигиенических исследованиях М.: ПАИМС, 1999. 220 с.
14. **Громовик А.И., Йонко О.А.** Современные инструментальные методы в почвоведении. Теория и практика. Воронеж, 2010. – 60 с.
15. **Пупышев А.А.** Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера., 2009. - 782 с.
16. Спектрометр атомно-абсорбционный «КВАНТ.Z» Руководство по эксплуатации ГКНЖ.84.000.000 РЭ, Москва, 2019.
17. РД 52.24.535-2019. Руководящий документ. Массовая доля кадмия, кобальта, свинца и хрома в донных отложениях. Методика измерений атомно-абсорбционным методом с использованием микроволновой обработки проб (введен в действие Приказом Росгидромета от 25.06.2019 N 296).
18. Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» (с изменениями на 30 декабря 2022 года).

Поступила в редакцию 18.07.2024

Одобрена после рецензирования 30.08.2024

Принята к опубликованию 04.09.2024



Научная статья

УДК 544.72:553.611.6; 533.583.2: 543.544: 547.97

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-54-60

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА НА КОМПОЗИТЕ УГОЛЬ-БЕНТОНИТ

Д. Н. Яшкова¹, И. С. Гришин², Н. Н. Смирнов²

Дарья Николаевна Яшкова, к.т.н., научный сотрудник; Илья Сергеевич Гришин, аспирант;
Николай Николаевич Смирнов, д.т.н., профессор

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

dasha.nicolaevna@mail.ru; grish.in.03.97@gmail.com; nnsmi@mail.ru

Ключевые слова:

механохимическая
активация, сорбция,
бентонит,
активированный уголь,
тетрациклин
гидрохлорид, механизм

Аннотация. Наличие антибиотиков в связи с повышением их промышленного производства все чаще регистрируется в сточных водах, почвах, грунтовой и питьевой воде. В связи с этим очистка окружающей среды от фармацевтических препаратов – одна из актуальных экологических задач. Синтез адсорбентов из различных видов сырья с использованием методов механохимической активации позволяет существенно повысить сорбционную способность данного материала за счет накопления в кристаллической структуре адсорбента дефектов различного рода. Бентонит-углеродный композит получен с использованием ролико-кольцевой вибромельницы с соотношением уголь-бентонит 30 : 70 и 50 : 50. О характере взаимодействия между углем и бентонитом судили по изменению поверхности и пористости. По параметрам пористой структуры образцов установлено, что механохимическая активация смеси сопровождается взаимодействием между компонентами. Изучены структурно-химические изменения в процессе модификации бентонита активированным углем с помощью анализа колебательных спектров угля, исходного и модифицированного образцов алюмосиликата. Результаты исследований адсорбентов методом инфракрасной спектроскопии указывают на появление полос поглощения, характерных для колебаний связей Si-O-C. Исследована сорбционная способность механохимически модифицированного активированным углем Даиш-Салахлинского бентонита, природного глинистого минерала, по отношению к тетрациклин гидрохлориду. Изучена кинетика процесса. Показано, что сорбция тетрациклина идет достаточно быстро. Высказаны соображения о возможных механизмах протекания процесса: хемосорбции за счет донорно-акцепторного взаимодействия и ионообменных процессов.

Для цитирования:

Яшкова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н. Механизм сорбции тетрациклина на композите уголь-бентонит // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 2. С. 54-60
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>



Введение

Бентонит – слоистый алюмосиликат, широко распространен в природе, выражается формулой $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$, содержит не менее 70% минерала монтмориллонита [1, 2]. К наиболее существенным достоинствам этого сорбента относятся широкое распространение и доступность, дешевизна, высокая термостойкость, а также возможность изменения его технологических показателей за счет механохимической и модификации.

Одним из способов получения нанокомпозитов на основе бентонита является модификация алюмосиликата. Введение посторонних наночастиц способствует разрушению иерархической структуры, образованной в результате слипания отдельных кристаллитов слоевого силиката, и может привести к изменению текстурных и физико-химических свойств полученного композита. Среди используемых модификаторов интерес представляет активированный уголь.

Весьма интересной представляется задача синтеза адсорбентов из различных видов сырья с использованием методов механохимической активации (МХА). Это позволит существенно повысить сорбционную способность данного материала за счет накопления в кристаллической структуре адсорбента дефектов различного рода и увеличения числа кислотных центров на их поверхности [3, 4].

В процессе промышленного производства антибиотиков возникает проблема сточных вод, образующихся в большом количестве при проведении технологического процесса. По объему промышленного производства и экономическим показателям антибактериальные препараты занимают первое место в объемах всей фармацевтической продукции. Благодаря широкому спектру антибактериального действия тетрациклины, начиная с 1948 года и до настоящего времени, применяются в медицине и ветеринарии при лечении различных заболеваний: пневмонии, хронического бронхита, угревой сыпи, бруцеллеза, коклюша и др. [5]. С каждым годом все чаще наличие антибиотиков (в частности, тетрациклина) регистрируется в сточных водах, почвах, грунтовой и питьевой воде. В связи с этим очистка окружающей среды от фармацевтических препаратов – одна из актуальных экологических проблем [6, 7].

Целью настоящей работы является получение композитов на основе бентонита и активированного угля механохимическим методом, исследование их сорбционных свойств по отношению тетрациклин гидрохлорида

Экспериментальная часть

В работе использован Даш-Салахлинский бентонит – природный глинистый минерал. Плотность $2,18 \text{ г/см}^3$. Ионообменная емкость глины от 75 до 120 мг-экв/100 г глины. В качестве модифицирующего вещества был применен активированный уголь марки БАУ-А ГОСТ 6217-74 [8, 9].



В качестве сорбируемого вещества использован тетрациклина гидрохлорид, лекарственный препарат в форме таблеток (производитель ОАО «Биохимик», Россия). Тетрациклин представляет собой конденсированную систему, состоящую из четырех частично гидрированных бензольных колец.

Удельную поверхность глины, полученных адсорбентов определяли методом низкотемпературной адсорбции и десорбции паров азота на приборе Sorbi-MS. Площадь поверхности вычисляли по уравнению БЭТ [10]. Общий объем пор алюмосиликатов, распределение пор по размерам рассчитывали с применением модели Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Инфракрасная спектроскопия исследуемых адсорбентов проводилась методом диффузного отражения на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27. Данный прибор позволяет получать спектры в диапазоне от 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} .

На основании имеющихся литературных данных [11] сделан вывод, что в кислой среде тетрациклин наиболее стабилен, в щелочной разлагается, а в среде, близкой к нейтральной, подвергается гидролизу. Поэтому в данном эксперименте использовали кислые растворы тетрациклина. Изучение сорбции тетрациклина бентонит-углеродным адсорбентом осуществляли в статическом режиме при комнатной температуре и $\text{pH}=1.1$.

Из исходного раствора тетрациклина отбирали 25 см^3 раствора в химический стакан, вносили в него 0.5 г сорбента и выдерживали при перемешивании определенные промежутки времени, далее фазы разделяли. Начальная концентрация антибиотика в растворе составляла $C_0=0,0165 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Сорбционный процесс контролировали по изменению оптической плотности раствора, которую определяли методом спектрофотометрии при $\lambda=262 \text{ нм}$ (спектрофотометр U-2001, USA).

Обсуждение результатов

Бентонит-углеродный композит был получен с использованием ролико-кольцевой вибрмельницы VM-4 с частотой колебаний 930 мин^{-1} и энергонапряженностью $5,4 \text{ кВт/кг}$, масса загружаемого материала $40,0 \text{ г}$. Время активации 15 минут . Получены образцы с соотношением уголь-бентонит $30 : 70$ и $50 : 50$.

О характере взаимодействия между углем и бентонитом судили по изменению поверхности и пористости. Удельная поверхность угля составляет $1070 \text{ м}^2/\text{г}$, а у бентонита – $26 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1). Удельная поверхность композита рассчитывалась с учетом соотношения компонентов и сопоставлялась с измеренной (обр. 3, 4).

Удельная поверхность адсорбентов после механохимической активации возрастала по сравнению с расчетной для образца 3 на 11% , для образца 4 на 3% . Аналогичные результаты наблюдались при сопоставлении величины общей пористости. Прирост общей пористости для третьего образца составил 19% , для четвертого – 17% .

Эти факты указывают на то, что механохимическая активация смеси сопровождается взаимодействием между компонентами.



Таблица 1. Параметры пористой структуры образцов

Параметр	Образец			
	Активированный уголь	Бентонит	Уголь : бентонит 30 : 70	Уголь : бентонит 50 : 50
№ образца	1	2	3	4
Удельная поверхность, м ² /г	1070,0	26,1	373,8	562,7
Общий объем пор, см ³ /г	0,519	0,048	0,225	0,331
Объем микропор, см ³ /г	0,390	отсутствуют	0,091	0,176
Объем мезо- и макропор, см ³ /г	0,129	0,048	0,134	0,155

Информация о характере структурно-химических изменений в процессе модификации бентонита активированным углем была получена при анализе колебательных спектров угля, исходного и модифицированного образцов алюмосиликата (рис. 1).

На ИК-спектре активированного угля (рис. 1, обр. 1) отмечается достаточно широкая полоса в диапазоне волнового числа 3200-3600 см⁻¹, которая характерна для связи О-Н. Гидроксильные фрагменты являются составными частями, например, фенольных и карбоксильных групп. Кроме того, это могут быть колебания в молекулах адсорбированной воды [12]. В области 2850-2950 см⁻¹ находятся полосы, отвечающие валентным колебаниям связи С-Н, деформационным колебаниям этой связи соответствует полоса 1395 см⁻¹. Несколько полос в интервале 1600-1760 см⁻¹ характеризуют валентные колебания связи С=О в карбоксильных и кетонных группах. В этом же районе находятся полосы, соответствующие колебаниям связи С=C в ароматической системе. Полоса 1090 см⁻¹ отвечает колебаниям связи С-О в эфирных и спиртовых группировках [13].

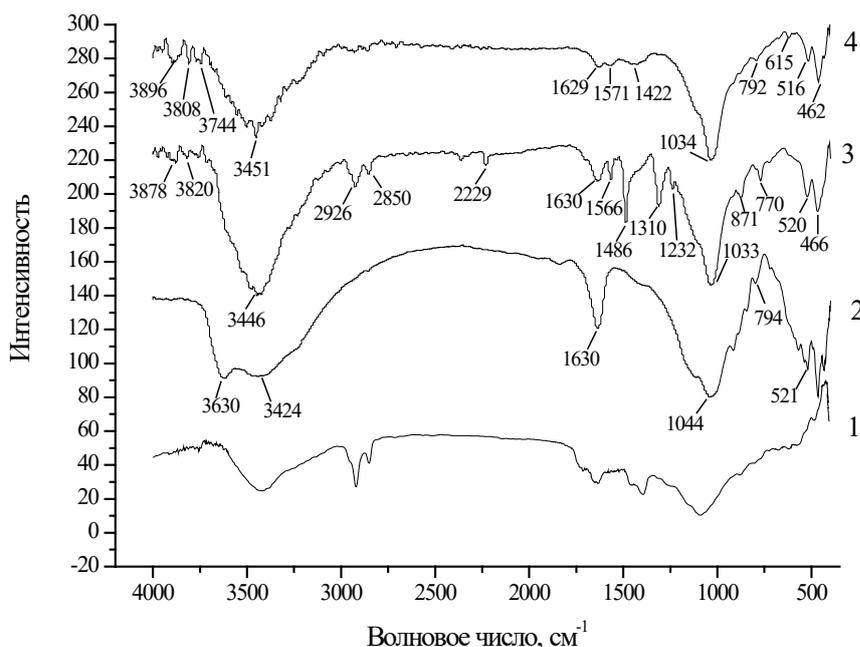


Рис. 1. ИК-спектры: 1. – активированный уголь; 2. - бентонит, 3 – уголь : бентонит = 30 : 70; 4 – уголь : бентонит = 50 : 50. Время механоактивации 15 минут.



Как и в случае с активированным углем, на спектре исходного бентонита (рис. 1, обр.2) наблюдается широкая полоса в области 3400-3700 см⁻¹ с двумя экстремумами. Полоса 3424 см⁻¹ отражает колебания связи О–Н в молекулах воды, а 3630 см⁻¹ свидетельствует о колебаниях этой связи в силанолах Si–O–H [14]. Наличие структурной воды подтверждается полосой 1630 см⁻¹ [15]. Пик в области 1044 см⁻¹ соответствует колебаниям связи Si–O в алюмосиликате, а также небольшие полосы 794, 465 и 521 см⁻¹ характеризуют колебания связей Si–O–Si и Al–O–Si соответственно [16].

ИК-спектры образцов, полученных при совместной механической обработке активированного угля и бентонита (рис. 1, обр. 3 и 4), демонстрируют полосы, которые характерны для обоих этих материалов. В первую очередь стоит отметить исчезновение полосы 3630 см⁻¹, что можно объяснить взаимодействием угля и алюмосиликата посредством силанольных группировок, в результате чего могут образоваться связи Si–O–C (1232 см⁻¹) [17]. Вероятна и конденсация нескольких силанольных фрагментов с получением силоксанов Si–O–Si. Отмечается также появление нескольких полос в области 3700-3900 см⁻¹, отражающих колебания связи Al–O–H. По всей видимости, при механической активации происходит вытеснение и перестройка вакансий для ОН-групп, что согласуется с уменьшением интенсивности полосы 1630 см⁻¹. Образование дополнительных функциональных групп, которые могут выступать в роли активных центров, положительно влияет на адсорбционные свойства. На спектре образца 4 практически полностью отсутствуют полосы в области 2850-2950 см⁻¹, а их интенсивность на спектре образца 3 снижена. Это может свидетельствовать об окислении активированного угля, в результате чего могут образоваться дополнительные кислородсодержащие группы. Так, отмечается появление новых полос при 1570 и 1310 см⁻¹, что наиболее выражено у образца 3.

Сорбционную емкость (СЕ, моль/г) бентонит-угольного адсорбента по отношению к тетрациклину оценивали согласно формуле:

$$CE = \frac{(C_{исх} - C_{ост}) \times V}{m}$$

где $C_{исх}$ – концентрация тетрациклина до сорбции; $C_{ост}$ – концентрация тетрациклина после сорбции, моль/см³; V – объем раствора, из которого проводили сорбцию (25 см³); m – масса сорбента (0.5 г).

По рассчитанным значениям СЕ и $C_{равн}$ строили изотермы сорбции тетрациклина для различных промежутков времени. Полученные кинетические кривые зависимости сорбционной емкости (СЕ) от времени сорбции приведены на рис. 2.

На основании анализа полученных результатов можно заключить, что процесс сорбции тетрациклина на сорбенте идет достаточно быстро, в основном в течение первой минуты. Далее процесс насыщения сорбента замедляется и к 30 минутам практически не изменяется, то есть происходит насыщение сорбента.

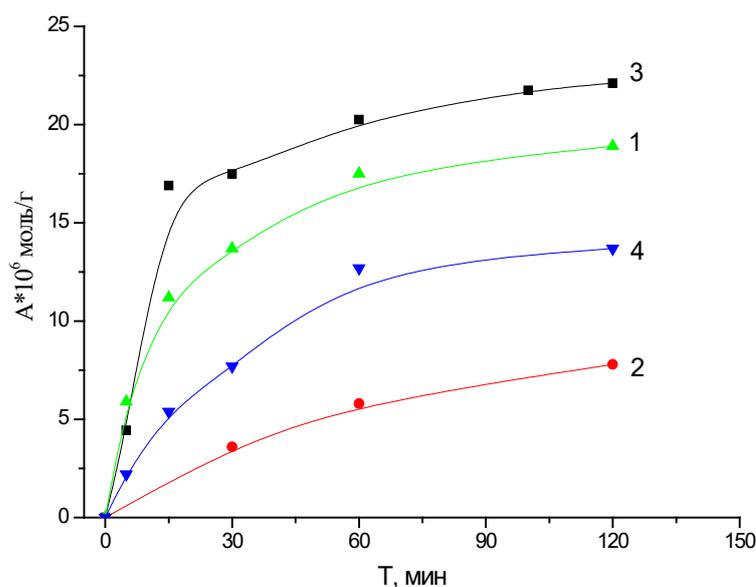


Рис. 2. Кривые сорбции тетрациклина. 1. – активированный уголь; 2. – бентонит, 3 – уголь : бентонит = 30 : 70; 4 – уголь : бентонит = 50 : 50.

Механизм адсорбции тетрациклина композитом в кислой среде можно описать следующим образом: протонированная диметиламиногруппа тетрациклина, имеющая вакантную орбиталь, способна координироваться с p -электронами силанольных и силоксановых групп, присутствующих в составе бентонит-угольного адсорбента. Так, между акцептором электронных пар – положительно заряженным атомом азота тетрациклина и донором электронных пар – кислородом силанольных и силоксановых групп сорбента возможно донорно-акцепторное взаимодействие. Подобный механизм описан в работе [18], в которой в качестве сорбента использовалась природная опока, содержащая, так же, как и композит, силанольные и силоксановые группы, а сорбатом выступал тетрациклин. Однако, учитывая, что сорбция тетрациклина осуществляется из кислой среды ($pH=1.1$), нельзя исключить и ионообменный механизм, связанный с замещением сорбируемых на поверхности адсорбента протонов на ионы тетрациклина [19].

Выводы

Проведено механохимическое модифицирование бентонита активированным углем и получен композит уголь-бентонит. Увеличение удельной поверхности и пористости после механохимической активации по сравнению с расчетной указывает на взаимодействие между компонентами. ИК-спектроскопией установлено образование дополнительных функциональных групп, которые могут выступать в роли активных центров, что положительно влияет на адсорбционные свойства. Показано, что композит уголь-бентонит обладает высокой сорбционной активностью по отношению к лекарственному препарату – тетрациклина гидрохлорид. Полученные данные могут быть полезны при разработке эффективных сорбентов при очистке сточных вод фармацевтических предприятий.



Практическая часть работы выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2024-0004) и с использованием ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Список источников

1. Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G. Handbook of Clay Science // Elsevier Ltd. 2006. Vol. 1. P. 1224.
2. Gil A., Korili S.A. and Vicente M.A. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2008. Vol. 50. № 2. P. 153.
3. Khamroev J.Kh., Fayzullaev N.I., Khaidarov G. Sh., Temirov F.N., Jalilov M.Kh. Texture and Sorption Characteristics of Bentonite-Based Sorbents // Ann. Romanian Soc. Cell Biol. 2021. Vol. 25, Issue 4. P. 828 – 849.
4. Кузнецов Н.Б. Синтез и применение углеродных сорбентов // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 12. С. 29–34.
5. Машковский Д.А. Лекарственные средства. М. : Новая волна, 2005. - 1206 с.
6. Schwartz T., Kohnen W., Jansen B., Obst U. Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms // FEMS Microbiol. Ecol. 2003. Vol. 43. P. 325-335. DOI: 10.1111/j.1574-6941.2003.tb01073.x.
7. Yang J-F, Ying G-G, Zhao J-L, Tao R. et al. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China // Environ. Sci. Health. 2011. Vol. 46. P. 272-280. DOI: 10.1080/03601234.2011.540540.
8. Кольшкнн, Д.А., Михайлова, К.К. Активные угли: Свойства и методы испытаний : Справочник / Под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. Т. Г. Плаченова. - Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1972. - 57 с.
9. Олонцев В.Ф. Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве // Хим. Пром. 2000. №8. С. 7-14.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М. : Мир, 1984. - 306 с.
11. Меленьгьева Г.А., Антононова Л.А. Фармацевтическая химия. М. : Медицина, 1985. - 480 с.
12. Tzvetkov G., Mihaylova S., Stoitchkova K., Tzvetkov P., & Spasov T. Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications // Powder Technol. 2016. V. 299. P. 41–50. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.05.033.
13. Ali R., Aslam Z., Shawabkeh R. A., Asghar A., & Hussein I. A. BET, FTIR, and RAMAN characterizations of activated carbon from waste oil fly ash // Turk J Chem. 2020. V. 44(2). P. 279–295. DOI: 10.3906/kim-1909-20.
14. Nabil M., Mahmoud K.R., El-Shaer A. & Nayber H.A. Preparation of crystalline silica (quartz, cristobalite, and tridymite) and amorphous silica powder (one step) // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 121. P. 22–26. DOI: 10.1016/j.jpss.2018.05.001
15. El Maataoui Y., El M'rabet M., Maaroufi A., & Dahchour A. Spiramycin adsorption behavior on activated bentonite, activated carbon and natural phosphate in aqueous solution // Environ. Sci. Pollut. Res. 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-05021-4.
16. Ravindra Reddy T, Kaneko S, Endo T, Lakshmi Reddy S. Spectroscopic Characterization of Bentonite // J. Laser Opt. Photonics. 2017. V. 4(171). DOI: 10.4172/2469-410X.1000171.
17. Mazo M.A., Tamayo A. & Rubio J. Advanced silicon oxycarbide-carbon composites for high-temperature resistant friction systems // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. 36(10): 2443–2452.
18. Салмахаева А.М. Исследование сорбционного концентрирования тетрациклина на различных сорбентах // Естественные науки. 2009. № 4. С. 190-200.
19. Figueroa R.A., Leonard A., Mackay A.A. Modeling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays // Environ. Sci. Technol. 2004. Vol. 38. P. 476-483.

Поступила в редакцию 18.07.2024

Одобрена после рецензирования 30.08.2024

Принята к опубликованию 04.09.2024



Научная статья

УДК 544.723.21

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-61-71

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО МОДИФИЦИРОВАННОГО СОРБЕНТА ИЗ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА

Т. Е. Никифорова, А. Р. Софронов

Татьяна Евгеньевна Никифорова, д.х.н., доцент; Артемий Романович Софронов, аспирант

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

tatianaenik@mail.ru, artemijsofronov@gmail.com

Ключевые слова:
льняное волокно, ионы
меди, таурин, сорбция,
модификация

Аннотация. Данное исследование направлено на разработку модифицированного сорбента из отходов производства льна и изучение его сорбционных свойств по отношению к ионам Си (II). Модификация проводилась в два этапа, первым этапом являлось окисление целлюлозы льняного волокна метaperиодатом натрия до диальдегидцеллюлозы, второй этап состоял в присоединении таурина для повышения сорбционных характеристик модифицированного сорбента. Представлены условия проведения реакции периодатного окисления льняного волокна и обработки полученной диальдегидцеллюлозы таурином. Определены сорбционные характеристики модифицированного сорбента в сравнении с исходным льняным волокном. Кинетические исследования позволили установить время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «водный раствор соли металла - сорбент» и определить порядок реакции с использованием моделей кинетики псевдопервого и псевдвторого порядков. Изотермы сорбции, полученные в ходе экспериментов, были обработаны по модели Ленгмюра. Предельная сорбционная емкость по сравнению с исходным льняным волокном выросла в 3 раза. Улучшение равновесных и кинетических характеристик льняного волокна происходит в результате появления в его структуре новых сорбционных центров, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Для цитирования:

Никифорова Т.Е., Софронов А.Р. Сорбционные свойства нового модифицированного сорбента из льняного волокна // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 2. С. 61-71
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>

Введение

В настоящее время основные загрязнители водных ресурсов включают ионы тяжелых металлов, содержащиеся в промышленных стоках предприятий химической, нефтехимической, горнодобывающей и других отраслей. Тяжелые металлы накапливаются в окружающей среде, так как, в отличие от органических веществ, не разлагаются микроорганизмами. Высокие концентрации тяжелых металлов в стоках



предприятий приводят к их накоплению в питьевой воде, пищевом сырье и продуктах питания, что, в свою очередь, ведет к их накоплению в организме человека, причиняя значительный вред здоровью.

Токсическое действие тяжелых металлов характеризуется неспецифичностью, так как они способны связываться с белками, нуклеотидами, коферментами, фосфолипидами и практически всеми веществами, участвующими в метаболических процессах в организме [1, 2]. Это обуславливает необходимость разработки новых и более эффективных методов очистки воды и водных растворов от ионов тяжелых металлов. Современные технологии удаления тяжелых металлов включают химическое осаждение, восстановление, электрокоагуляцию, электродиализ, обратный осмос, мембранную фильтрацию, ионный обмен и адсорбцию. Среди этих методов сорбция является наиболее распространенной благодаря высокой эффективности и простоте применения [3].

В последние годы особый интерес вызывает разработка сорбентов на основе побочных продуктов или отходов сельского хозяйства, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности [4]. Помимо биосорбентов на основе натуральных компонентов существует большое количество синтетических сорбентов, например, на основе цеолитов [5]. Основные преимущества использования биосорбентов для удаления ионов тяжелых металлов по сравнению с традиционными методами включают более низкую стоимость, доступность, простоту утилизации, эффективность очистки, возможность регенерации сорбентов. К преимуществам сорбентов на основе сельскохозяйственных отходов относятся их возобновляемость и экологическая безопасность, поскольку они являются экологически чистыми и биологически нейтральными по отношению к очищаемым средам [6]. Однако сорбенты в нативном состоянии обладают, как правило, невысокой сорбционной емкостью, что делает актуальной задачу модификации сорбентов на основе вторичного целлюлозосодержащего сырья.

Для повышения сорбционной способности целлюлозосодержащих сорбентов применяются различные методы модификации, включая химические, физические, физико-химические и биохимические [4]. В работе [7] предложен метод удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием целлюлозы, модифицированной полиэтиленполиамином. Сорбент, полученный путем термической обработки рисовой лузги, демонстрирует высокие сорбционные свойства по отношению к ионам меди (II) и цинка (II) [8]. Перспективным направлением в разработке целлюлозных сорбентов является получение привитых сополимеров целлюлозы с различными мономерами [9].

В последние годы внимание исследователей привлекает льняное волокно, которое производится в больших объемах как в нашей стране, так и за рубежом, а также различные продукты его переработки. Для создания сорбентов можно использовать модифицированные отходы производства льняной муки [10] и короткое льняное волокно, являющееся отходом переработки льна. Это волокно включает целлюлозу, гемицеллюлозу, лигнин, пектиновые вещества и другие компоненты, содержащие разнообразные функциональные группы, оказывающие значительное влияние на



процесс адсорбции ионов тяжелых металлов. Установлено, что радиус гидратированного иона, электроотрицательность и взаимодействие ионов с функциональными группами (-COOH, -OH, -OCH₃) являются ключевыми факторами, влияющими на процесс биосорбции, эффективность которого также зависит от pH водного раствора, времени контакта, исходной концентрации металлов и концентрации самого биосорбента [11-12]. Для повышения сорбционной емкости льняного волокна его, аналогично другим целлюлозным материалам, можно модифицировать различными методами [13-15].

На сегодняшний день в различных странах отмечается тенденция к использованию однолетних растений как источника целлюлозы (лен, джут, конопля, кенаф и т.д.) [13]. В нашей стране лен является основным конкурентом хлопка. В последнее время наблюдается рост производства текстильной продукции из льняных волокон, что сопровождается увеличением количества отходов этих производств, таких как короткие волокна и одревесневшая часть стеблей льна (костра), которые представляют собой альтернативный источник целлюлозы.

Целлюлоза (клетчатка) является одним из самых распространенных природных полимеров и основным компонентом клеточных стенок растений, обеспечивая механическую прочность и эластичность растительных тканей. Макромолекулы целлюлозы состоят из элементарных звеньев D-глюкозы (в пиранозной форме), соединенных 1,4-β-гликозидными связями в линейные неразветвленные цепи.

Разработка целлюлозных сорбентов и исследование их сорбционных свойств представляют собой важную практическую и научную задачу. Поиск соединений с высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам и создание на их основе наполнителей для водоочистного оборудования являются актуальными направлениями исследований. Целлюлоза вызывает большой интерес благодаря своим преимуществам, таким как доступность, возобновляемость и биоразлагаемость.

Целью данного исследования является создание нового целлюлозосодержащего сорбента на основе льняного волокна путем модификации таурином для улучшения его сорбционных свойств.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования было выбрано короткое льняное волокно (ГОСТ 9394-76), представляющее собой вторичный продукт переработки льняной промышленности следующего состава, %: (целлюлоза (75-78), гемицеллюлоза (9,4-11,9), лигнин (3,8), пектиновые вещества (2,9-3,2), воскообразные вещества (2,7), азотсодержащие вещества в расчете на белки (1,9-2,1), минеральные вещества (1,3-2,8) [16].

Модифицирующим агентом служил таурин (IUPAC: 2-аминоэтансульфоновая кислота) – серосодержащая аминокислота. Сульфогруппа является достаточно активным сорбционным центром, чем и обусловлен выбор данной аминокислоты [17].

Для очистки от примесей и повышения сорбционной способности данный объект предварительно кипятили с 10%-м раствором NaOH. Время выдержки составляет 30 минут, при этом модуль раствор/сорбент равен 20. Затем сорбент промывали дистиллированной водой до нейтрального pH 7 и высушивали до постоянного веса.



Данный способ модифицирования льняного волокна таурином состоит из двух основных этапов:

- окисление целлюлозы льняного волокна метапериодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы;
- модифицирование диальдегидцеллюлозы таурином.

Для приготовления разбавленных растворов использовалась дистиллированная вода.

Предварительно очищенное волокно (2,5 г) смешивали с 250 мл 0,1 н. раствора NaIO_4 .

Реакцию проводят в течении 48 часов при периодическом перемешивании в непрозрачной колбе, при температуре 23-25 °С и рН 3-4, поскольку окислительные свойства метапериодата проявляются именно в кислой среде. При рН выше 4,6 метапериодат превращается в нерастворимый парапериодат.

По окончании реакции периодатного окисления нерастворимую фракцию отфильтровывали от раствора продуктов реакции и последовательно промывали 1–1,2 л воды с добавлением раствора соляной кислоты до рН ~ 1, затем 1–1,2 л смеси ацетон/вода: 1/8 и в конце 1–1,2 л дистиллированной воды.

Следующим этапом модифицирования целлюлозы льняного волокна явилась обработка альдегидных групп окисленного льняного волокна таурином ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$).

Навеску обработанного волокна с содержанием альдегидных групп 8,8% массой 2 г помещали в колбу, содержащую 5%-й раствор таурина (модуль сорбент : раствор – 1 : 50). Количество альдегидных групп определяли йодометрическим методом, описанным в [18]. Процесс модифицирования проводят в течение 45-60 мин при температуре 60-70 °С и рН 7-10, при непрерывном перемешивании. После охлаждения продукты реакции промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Используемое оборудование: спектрофотометр U-2001 (Япония), атомно-абсорбционный спектрометр 210 VGP, ИК-спектрометр Avatar 360 FT-IR E.S.P.

Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора [19].

Сорбционную емкость сорбента в каждый конкретный момент времени τ рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{C_0 - C_\tau}{m} \cdot V,$$

где q – сорбционная емкость, мг/г;

C_0 – начальная концентрация ионов металла, мг/л;

C_τ – концентрация ионов металла в момент времени τ , мг/л;

m – масса навески сорбента, г;

V – объем раствора, мл.

Степень извлечения α определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100\%,$$

При снятии изотермы сорбции в условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе (C) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость:



$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V,$$

где A – равновесная сорбционная емкость, моль/кг;

C – равновесная концентрация ионов металла, моль/л.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании экспериментальных данных, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из двух параллельных опытов [20]. Погрешность эксперимента не превышала 10 %.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Основная часть

В качестве окислителя выбран метапериодат натрия, так как, в отличие от других окислителей, таких как гипохлорит натрия, перекись водорода, озон, бихромат калия, перманганат калия и т.д., метапериодат натрия обладает специфичностью, не разрывая полимерных цепей молекулы целлюлозы. Метапериодат натрия воздействует на две -ОН группы при C_2 и C_3 с образованием альдегидных групп и параллельным разрывом С-С связи между ними, образуя диальдегидцеллюлозу. Реакцию окисления проводили при рН 3-4, поскольку окислительные свойства периодата проявляются в кислой среде. При рН выше 4,6 метапериодат натрия превращается в нерастворимый парапериодат. Схема окисления целлюлозы метапериодатом натрия представлена на рис. 1(а). Далее полученную диальдегидцеллюлозу обрабатывали таурином, который при рН ~ 7 находится в состоянии цвиттер-иона (рис. 1 (б)):

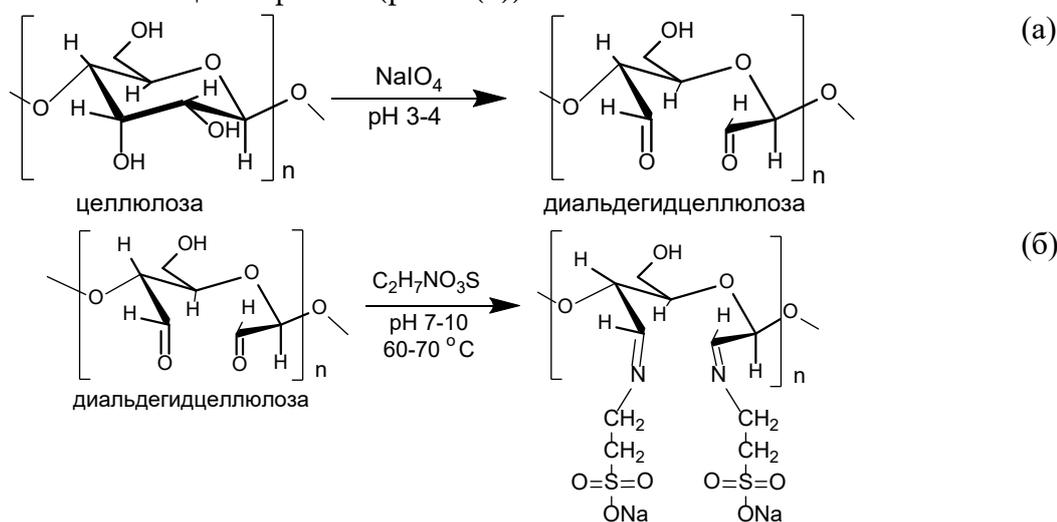


Рис. 1. Схема окисления целлюлозы метапериодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы (а) и присоединения к диальдегидцеллюлозе таурина (б)

Для определения кинетических характеристик модифицированного сорбента были получены кинетические кривые сорбции ионов $Cu(II)$ из водного раствора сульфата меди исходным льняным волокном и волокном, модифицированным таурином. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

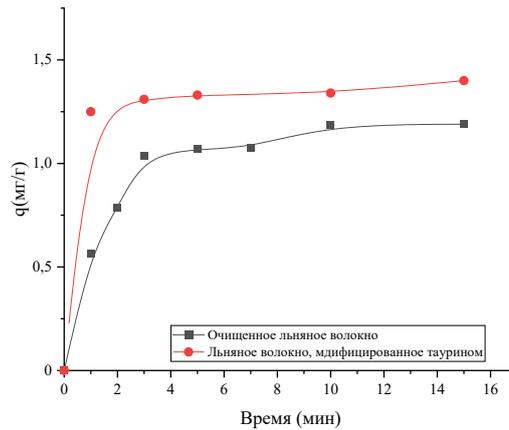


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов меди из водного раствора исходным и модифицированным льняным волокном

Обработка кинетических кривых сорбции ионов Cu(II) исходным волокном и модифицированным сорбентом в рамках моделей кинетики псевдопервого и псевдвторого порядков представлена на рис. 3 и 4 и таблице 1.

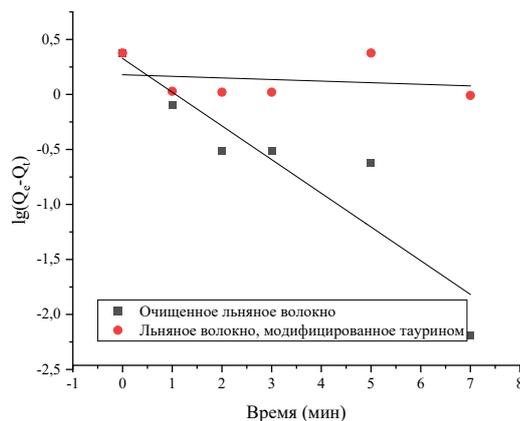


Рис. 3. Кинетика псевдопервого порядка сорбции ионов меди из водного раствора исходным и модифицированным льняным волокном

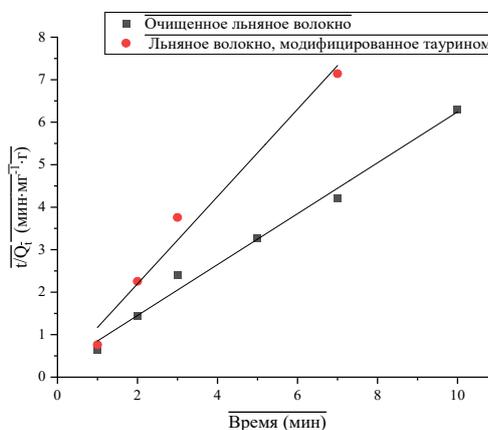


Рис. 4. Кинетика псевдвторого порядка сорбции ионов меди из водного раствора исходным и модифицированным льняным волокном



Таблица 1. Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов меди из водного раствора исходным и модифицированным льняным волокном моделями химической кинетики

Кинетическая модель	Результаты обработки	Нативное льняное волокно	Модифицированное льняное волокно
псевдопервого порядка	q_e , мг/г	$0,740 \pm 0,090$	$0,07 \pm 0,002$
	k_1 , 1/мин	$0,244 \pm 0,030$	$0,00031 \pm 0,0001$
	R^2	0,95	0,82
псевдовторого порядка	q_e , мг/г	$0,736 \pm 0,050$	$1,4 \pm 0,070$
	k_2 , г/(мг•мин)	$1,028 \pm 0,400$	$2,99 \pm 0,500$
	R^2	0,99	0,99

Для определения максимальной сорбционной емкости (A_∞) исходного и модифицированного волокна были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) из водного раствора при 293 К. Экспериментальные изотермы представлены на рис. 5.

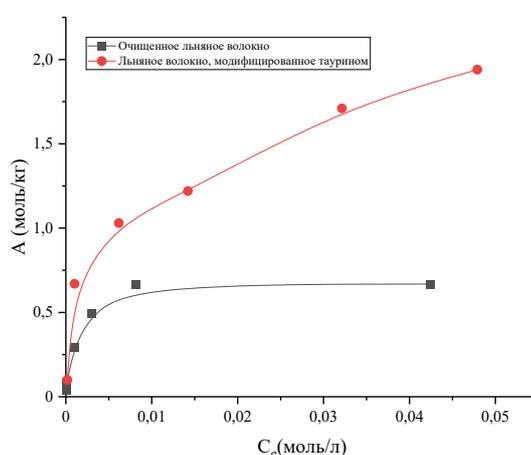


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов меди из водного раствора исходным и модифицированным льняным волокном

Результаты обработки изотерм сорбции ионов меди по модели Ленгмюра приведены на рис. 6 и в таблице 2.

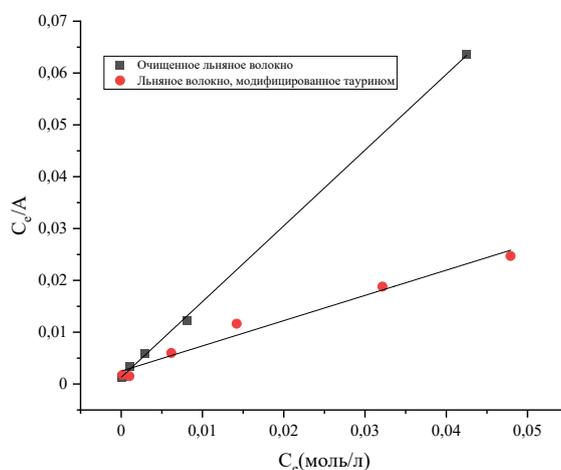


Рис. 6. Обработка изотерм сорбции ионов меди из водного раствора модифицированным сорбентом и исходным волокном



Таблица 2. Параметры обработки изотерм сорбции ионов меди исходным и модифицированным льняным волокном по модели Ленгмюра методом наименьших квадратов

Сорбент	$1/A_{\infty} \cdot K$	$1/A_{\infty}$	Коэффициент корреляции	A_{∞} , моль/кг
Исходное льняное волокно	$0,00129 \pm 2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \pm 0,02$	0,99	0,68
Модифицированное волокно	$0,00249 \pm 8,8 \cdot 10^{-4}$	$0,49 \pm 0,04$	0,99	2,04

Улучшение адсорбционных свойств льняного волокна, модифицированного таурином, объясняется появлением в результате обработки новых функциональных групп в структуре волокна, которые эффективно связывают ионы тяжелых металлов. Для выявления таких изменений были получены ИК-спектры очищенного льняного волокна до и после модификации таурином (рис. 7).

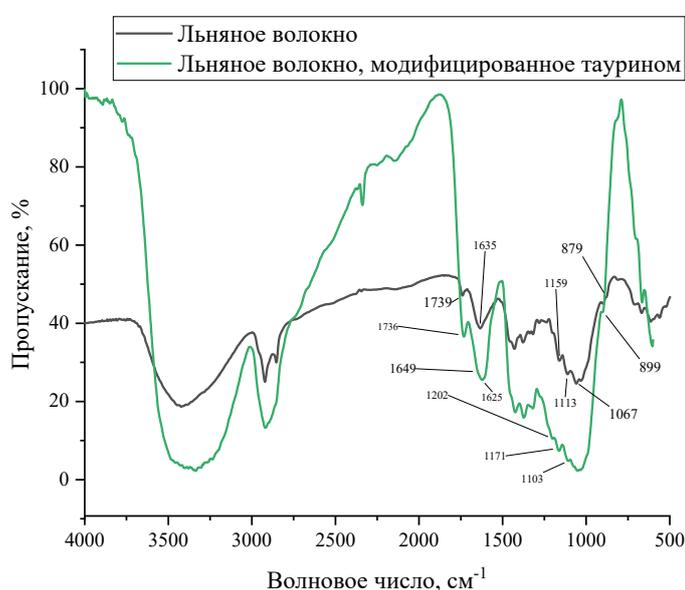


Рис. 7. ИК-спектры исходного и модифицированного льняного волокна

Как видно из рис. 7, в результате модифицирования сорбента существенные изменения наблюдаются в области $1750\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, где проявляются колебания карбонильной группы. Так, полоса 1739 см^{-1} в спектре исходного льняного волокна смещается в положение 1736 см^{-1} в спектре модифицированного льняного волокна. Это объясняется тем, что в результате окисления целлюлозы льна метапериодом натрия происходит образование альдегидных групп, которые далее участвуют во взаимодействии с таурином, как показано на рис. 1 (а, б). В области $1690\text{--}1635\text{ см}^{-1}$ проявляются также колебания связи $C=N$ в непредельных азотсодержащих соединениях, о чем свидетельствует появление небольшого пика при 1649 см^{-1} в спектре модифицированного сорбента.

Изменения в области спектра $1650\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ и $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными и валентными колебаниями связи $C-N$. Полоса из положения 1635 см^{-1} в спектре исходного льняного волокна смещается в положение 1625 см^{-1} в спектре волокна, модифицированного таурином, а полоса при 1159 см^{-1} в спектре



немодифицированного льна проявляется при 1171 см^{-1} в спектре модифицированного образца. Поэтому можно утверждать, что при модифицировании сорбента на его поверхности происходит закрепление азотсодержащего соединения.

Различия в областях $1100\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ и $880\text{-}840\text{ см}^{-1}$ ИК- спектров исходного и модифицированного льняного волокна обусловлены колебаниями C-SO₃H группы и связи S-O [21], из чего можно сделать вывод о присоединении сульфогрупп в процессе модифицирования. Подтверждением присоединения сульфогрупп служит смещение пиков в спектре исходного льняного волокна из положений 1113 см^{-1} и 879 см^{-1} , соответственно, в положения 1103 см^{-1} и 899 см^{-1} для модифицированного сорбента.

Таким образом, результаты ИК- спектроскопии подтверждают, что при использовании предложенного способа обработки протекает химическое взаимодействие модифицирующих агентов с целлюлозой льняного волокна, приводящее к появлению в процессе окисления льняного волокна метапериодатом натрия альдегидных групп, к которым затем происходит присоединение таурина.

В процессе модифицирования целлюлоза льняного волокна последовательно превращается в диальдегидцеллюлозу, затем – в производное соединение с таурином. Это обуславливает появление новых сорбционно-активных групп в структуре сорбентов, способных эффективно связывать ионы тяжелых металлов. Процесс сорбции ионов Cu (II) происходит по механизму, показанному на схеме (рис. 8):

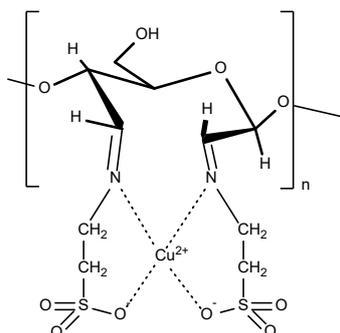


Рис. 8. Схема сорбции ионов Cu (II) модифицированным сорбентом

Выводы

В ходе данного исследования был разработан новый эффективный сорбент для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов путем модифицирования короткого льняного волокна таурином с предварительным окислением целлюлозы льняного волокна до диальдегидцеллюлозы.

Были исследованы кинетика и равновесие сорбции ионов Cu(II) из водных растворов CuSO₄. Кинетические кривые сорбции ионов меди были обработаны в рамках моделей псевдопервого и псевдвторого порядков. Наиболее корректно процесс сорбции описывается моделью псевдвторого порядка.

Установлено, что экспериментальные изотермы сорбции ионов меди(II) хорошо описываются уравнением Ленгмюра. Обработка изотерм в линейной форме этого уравнения позволила определить предельную сорбционную емкость льняного волокна, модифицированного таурином, которая составила 2,04 моль/кг.



Представленные ИК-спектры свидетельствуют о произошедших в процессе модифицирования изменениях в составе льняного волокна, окисленного метапериодатом натрия и модифицированного таурином, по сравнению с исходным льняным волокном.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2024-0004.

This work was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. FZZW-2024-0004).

Список источников

1. **Vardhan K.H., Kumar P.S., Panda R.C.** A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: current trends and future perspectives // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. No. 290. Pp. 111-197.
2. **Lindholm-Lehto P.** Biosorption of heavy metals by lignocellulosic biomass and chemical analysis // *Bio Resources*. 2019. No. 14. Pp. 4952-4995.
3. **Yadav S., Yadav A., Bagotia N., Sharma A.K., Kumar S.** Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater - A review // *Journal of Water Process Engineering*. 2021. No. 42. Pp. 102-148.
4. **Dawn S.S, Vishwakarma V.** Recovery and recycle of wastewater contaminated with heavy metals using adsorbents incorporated from waste resources and nanomaterials - A review // *Chemosphere*. 2021. Vol. 273. 129677. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129677>.
5. **Gordina N.E., Prokofev V.Y., Hmylova O.E., Kul'pina Y.N.** Effect of ultrasound on the thermal behavior of the mixtures for the LTA zeolite synthesis based on metakaolin // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. V. 129, No. 3. Pp. 1415-1427.
6. **Tursi A.** A review on biomass: importance, chemistry, classification and conversion // *Biofuel Research*. 2019. No. 6. Pp. 962-979.
7. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Вокурова Д.А., Иванов С.Н.** Влияние модифицирования льняного волокна полиэтиленполиамином на сорбцию ионов Cu(II) и Cd(II) // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества)*. 2023. Т. LXVII. № 3. С. 63-72. DOI: 10.6060/R CJ.2023673.9.
8. **Меретин Р.Н., Никифорова Т.Е.** Исследование реакционной способности поверхности углеродсодержащего силикатного сорбента растительного происхождения // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 147-155. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6408.
9. **Thakur V., Sharma E., Guleria A., Sangar S., Singh K.** Modification and management of lignocellulosic waste as an ecofriendly biosorbent for the application of heavy metal ions sorption // *Materials Today: Proceedings*. 2020. V. 32. Part 4. Pp. 608-619, DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.756.
10. **Никифорова Т.Е., Вокурова Д.А., Софронов А.Р.** Извлечение ионов меди сорбентом на основе льняного волокна, модифицированного L-аргинином // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, № 3. С. 17-26. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5031/view> DOI: 10.52957/27821900_2022_03_17 (дата обращения 08.06.2024).
11. **Kajeiou M., Alem A., Mezghich S., Ahfir N.-D., Mignot M., Devouge-Boyer C., Pantet A.** Competitive and non-competitive zinc, copper and lead biosorption from aqueous solutions onto flax fibers // *Chemosphere*. 2020. No. 260. Pp. 127-505.
12. **Dey P., Mahapatra B.S., Juyal V.K., Pramanick B., Negi M.S., Paul J., Singh S.P.** Flax processing waste – A low-cost, potential bio sorbent for treatment of heavy metal, dye and organic matter contaminated industrial wastewater // *Industrial Crops & Products*. 2021. No. 174. Pp. 114-195.



13. **Razak M.R., Yusof N.A., Aris A.Z., Nasir H.M., Haron Md.J., Ibrahim N.A., Johari I.S., Kamaruzaman S.** Phosphoric acid modified kenaf fiber (K-PA) as green adsorbent for the removal of copper (II) ions towards industrial waste water effluents // *Reactive and Functional Polymers*. 2020. V. 147. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104466.
14. **Liu Y., Qiao L., Wang A., Li Y., Zhao L., Du K.** Tentacle-type poly(hydroxamic acid)-modified macroporous cellulose beads: Synthesis, characterization, and application for heavy metal ions adsorption // *Journal of Chromatography A*. 2021. V. 1645. Pp. 462098. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462098.
15. **Hussain D., Khan S.A., Alharthi S.S., Khan T.A.** Insight into the performance of novel kaolinite-cellulose/cobalt oxide nanocomposite as green adsorbent for liquid phase abatement of heavy metal ions: Modelling and mechanism // *Arabian Journal of Chemistry*. 2022. V. 15. No. 7. P. 103925. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.103925.
16. **Кричевский Г.Е.** Химическая технология текстильных материалов: учебник для вузов в 3-х томах. Т. 1. Теоретические основы технологии. Волокна. Загрязнения. Подготовка текстильных материалов. – М.: РосЗИТЛП, 2000. – 436 с.
17. **Yoshinari N., Kuwamura N., Kojima T., Konno T.** Development of coordination chemistry with thiol-containing amino acids // *Coordination Chemistry Reviews*. 2023. V. 474. P. 214857. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214857.
18. **Васильев В.П.** Аналитическая химия. В 2 книгах. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учебник для химико–технологических специальностей ВУЗов. 6-е изд. – М.: Высшая школа, 2004. – 383 с.
19. **Кокотов Ю.А., Пасечник В. А.** Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.
20. **Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.** Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
21. **Тарасевич Б.Н.** ИК спектры основных классов органических соединений // Справочные материалы. МГУ имени М.В. Ломоносова. Москва, 2012. – 55 с.

Поступила в редакцию 21.08.2024

Одобрена после рецензирования 04.09.2024

Принята к опубликованию 04.09.2024



Научная статья

УДК 691.57

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-72-77

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИЙ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ ПАРОПРОНИЦАНИЮ АКРИЛОВЫХ ГЕРМЕТИКОВ

А. А. Шикунова, О. И. Николаева

Анастасия Алексеевна Шикунова, студент; Ольга Ивановна Николаева, к.х.н., доцент
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
shikun-nastya@yandex.ru; olgynja1975@mail.ru

Ключевые слова:

герметики, акриловые
дисперсии, сопротивление
паропроницанию, свойства

Аннотация. Акриловые герметики в настоящее время активно пользуются спросом на мировом рынке из-за экологичности материалов, простоты в применении и низкой стоимости. Составы таких материалов постоянно совершенствуются, что позволяет не только улучшить их качество, но и снизить их себестоимость путем подбора новых композиций для их изготовления. В настоящей работе получены акриловые герметики, в которых менялась полимерная основа. В качестве полимерной основы были использованы акриловые и стиролакриловые дисперсии, полученные методом эмульсионной полимеризации. В основе получения самих герметиков лежит механическое смешение компонентов рецептуры и дальнейшее их диспергирование в диссольвере Dispermat VLOK. Основным определяемым параметром является сопротивление паропроницанию слоя материала. Анализ результатов показал, что на паропроницаемость герметизирующего материала влияет не только природа полимерной основы, степень ее сшивки, но и тип, и количество используемого наполнителя. Установлено, что с увеличением минимальной температуры пленкообразователя, вязкости и pH наблюдается увеличение прочности при разрыве. Сравнивая образцы герметиков по сухому остатку, выясняется, что твердость по Шору увеличивается у образцов с меньшим % показателя.

Для цитирования:

Шикунова А.А., Николаева О.И. Влияние дисперсий на сопротивление паропроницанию акриловых герметиков // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 2. С. 72-77
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>

Введение

Герметики на основе полимеров сегодня играют важную роль практически во всех областях промышленности. Основной объем их потребления приходится на строительство



и автомобилестроение для герметизации окон, различных швов. Вместе с тем, герметики находят применение для решения большого спектра бытовых проблем, например, герметизация стеновых проемов, дверных блоков. Среди таких полимерных материалов на мировом рынке активно пользуются спросом акриловые герметики [1]. Акриловые герметики – одни из самых экологичных материалов, просты в применении, стоят меньше, чем многие другие виды герметиков, что делает их доступными для более широкой аудитории. Они изготавливаются на основе водных дисперсий акриловых (со)полимеров, не содержащих в своем составе растворителей и каких-либо токсичных веществ, поэтому и являются не вредными для здоровья человека [2-6].

Для создания акриловых герметиков в первую очередь подбирается дисперсия. От нее зависит большинство свойств готовой продукции – физико-механические показатели, паропроницаемость, водопоглощение и т.д. Акриловые дисперсии получают методом эмульсионной полимеризации [7, 8]. Одним из основных параметров, по которому оценивается пригодность рецептуры герметика для герметизации швов, является паропроницаемость. Сопротивление паропроницанию показывает, какое количество водяного пара проходит через поверхность герметика в течение времени. Регулируя толщину слоя, можно получать на нем любое сопротивление паропроницанию. Согласно требованиям к внутреннему слою, значение сопротивления паропроницанию должно быть не менее $2,0 \text{ (м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}/\text{мг}$.

В настоящее время на рынке представлен достаточно широкий ассортимент герметиков на основе акриловых дисперсий. Однако, испытания сопротивления паропроницанию на известных марках герметиков показали низкие значения, лежащие в интервале $0,24\text{-}0,25 \text{ (м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}/\text{мг}$. Эти результаты инициировали разработку собственного продукта с заданным значением сопротивления паропроницанию, и изучение факторов, влияющих на данный показатель.

Экспериментальная часть

Для получения герметиков использовали базовый состав, изменяемой частью которого являлась полимерная основа (табл. 1).

Таблица 1. Общий вид рецептуры герметика

Наименование компонента	Содержание, %
Дисперсии 1-14	38,44
Функциональные добавки	0,85
Наполнитель	54,91
Пластификатор	5,00
Загуститель	0,80
Всего	100,00

В качестве полимерной основы были выбраны стиролакриловые (СА) и акриловые (А) дисперсии от разных отечественных производителей. В таблицах 2 и 3 приведены известные характеристики данных дисперсий.

**Таблица 2.** Известные характеристики промышленных СА дисперсий

Показатель	Номер								
	1	2	4	7	9	10	11	12	14
Сухой остаток, %	50	50	59	57	50	57	50±1	50±1	49-51
МТП, °С	5-7	0	<0	<0	20	<0	0	0	20
T _{ст} , °С	н	-7	-8	-6	32	-6	-31	-18	23
Вязкость по Брукфильду, мПа·с	100-500	4000-11000	<500	150-1200	8000-15000	500-1500	500 - 1500	500 - 3000	5000-16000
pH	7,5-9,0	8	6,5-7,5	6,0-9,0	7,0-9,0	8	7,5 - 8,5	5,0-8,0	7,0-9,0
Размер частиц, нм	130	100	250-400	н	<100	н	150	н	н

Таблица 3. Известные характеристики промышленных А дисперсий

Показатель	Номер				
	3	5	6	8	13
Сухой остаток, %	60	69	48	65	62±1
МТП, °С	<0	0-4	17	0-4	5-23
T _{ст} , °С	н	-43	13	-40	7
Вязкость по Брукфильду, мПа·с	550-950	150-500	200-900	н	40-250
pH	7,5-8,5	6,5-8,5	7,5-8,5	4,0-5,0	6,4-7,2
Размер частиц, нм	200-400	н	н	н	н

В основе получения как стиролакрилового, так и акрилового герметиков лежало механическое смешение компонентов рецептуры и дальнейшее их диспергирование в диссольвере Dispermat VЛОК вместимостью 2 л (мощность двигателя – 1000 Вт; регулируемая рабочая скорость 20-6000 об/мин) [9].

Взвешенные навески дисперсии (1-14), функциональных добавок (пеногасителя и диспергатора) помещали в дежу, включали перемешивание на 15 минут при низких оборотах фрезы и вала диссольвера. После получения однородной массы в дежу загружали определенное количество наполнителя, при этом обороты вала сохраняли в нижнем диапазоне, а обороты фрезы увеличивали в зависимости от вязкости реакционной среды до достижения образования воронки. С момента образования воронки перемешивание осуществляли в течение 30 минут до однородной массы герметика. Следующим этапом было добавление загустителя в дежу при частоте вала 25-30 об/мин, а фреза включалась на полную мощность и перемешивание продолжалось 40 минут. Вязкость герметика начинала в этот период сильно возрастать, что приводило к его нагреву и необходимости контролировать температуру до 35 °С. Пластификатор добавлялся при частоте вала и фрезы 10-15 об/мин и дальнейшем перемешивании в течение 15 минут. Готовый герметик выгружался из диссольвера и передавался в картриджи для хранения.

Определение сопротивления паропроницанию герметиков проводили в соответствии с ГОСТ 25898-2012.

Определение прочностных свойств герметиков при растяжении проводили в соответствии с ГОСТ 21751-76.



Определение твердости герметиков по Шору А проводили на твердомере в соответствии с ГОСТ 263-75.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для получения герметиков использованы акриловые и стиролакриловые дисперсии. Ряд СА дисперсий, представленных в табл. 2, отличается по температуре стеклования ($T_{ст}$) – одному из показателей, который позволяет оценить содержание стирола в дисперсии. Чем выше этот показатель, тем больше, соответственно, стирола в дисперсии. Дисперсии отличаются по вязкости и по размеру частиц.

Серия дисперсий А, представленных в табл. 3, также отличается по показателям минимальной температуры пленкообразователя (МТП) и $T_{ст}$, которые показывают, какие возможны мономеры в составе дисперсии и боковые цепи полимерной макромолекулы. При увеличении длины цепи макромолекулы повышается $T_{ст}$ полимера, увеличивается твердость и относительное удлинение пленок вследствие возрастания степени кристалличности поли(мет)акрилатов. Для герметиков обычно используют продукты, полученные при сополимеризации «мягких» мономеров с низким значением $T_{ст}$ (бутил- и этилгексилакрилат) с «твердыми» мономерами с высокой $T_{ст}$ (бутил- и мителметакрилат). Такое сочетание позволяет получать сополимеры с $T_{ст}$ 0-40 °С [10-12].

Одним из основных параметров, который оценивает пригодность разрабатываемой рецептуры герметизирующего материала для герметизации швов, является сопротивление паропроницанию [13]. Сущность метода его определения заключается в создании стационарного потока водяного пара через исследуемый образец и определении интенсивности этого потока. Для данного испытания готовили два образца материала квадратного сечения со стороной размером 100 мм и толщиной 5 мм. Вначале определялась плотность потока водяного пара через образец для всех герметиков g (табл. 4, 5).

Таблица 4. Плотность потока водяного пара через образец для герметиков, содержащих СА дисперсию

Номер	1Г	2Г	4Г	7Г	9Г	10Г	11Г	12Г	14Г
Δt , ч	24								
A , м ²	0,002								
Δm , мг	105,5	125	145	126,5	111	134	246	200	141
g , мг/(ч·м ²)	1850,2	2192,2	2543,0	2218,5	1946,7	2350	4305	3516	2472

Таблица 5. Плотность потока водяного пара через образец для герметиков, содержащих А дисперсию

Номер	3Г	5Г	6Г	8Г	13Г
Δt , ч	24				
A , м ²	0,002				
Δm , мг	33,5	190,5	85,5	325,5	90
g , мг/(ч·м ²)	587,5	3340,9	1499,5	5708,5	1578

Из данных таблиц 4 и 5 видно, что плотность потока водяного пара через образец g для герметика 3Г, содержащего акриловую дисперсию, самая низкая. Согласно требованиям к внутреннему слою, значение сопротивления паропроницанию должно



быть не менее $2,0 \text{ (м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}/\text{мг}$. Определив сопротивление паропрооницанию у герметиков со всеми дисперсиями, было установлено, что именно для герметика 3Г этот показатель самый высокий $2,38 \text{ (м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}/\text{мг}$ (табл. 6, 7).

Таблица 6. Сопротивление паропрооницанию герметиков на основе А дисперсий

Номер	3Г	5Г	6Г	8Г	13Г
Rп, $(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}/\text{мг}$	2,38	0,41	0,78	0,28	0,87

Сопротивление паропрооницанию в ряду СА дисперсий возрастает с ростом $T_{\text{ст}}$, кроме герметиков 10Г, 11Г и 12Г (табл.7), которая в свою очередь очевидно напрямую связана с содержанием стирола в дисперсии.

Таблица 7. Сопротивление паропрооницанию герметиков на основе СА дисперсий

Номер	1Г	2Г	4Г	7Г	9Г	10Г	11Г	12Г	14Г
Rп, $(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}/\text{мг}$	0,67	0,53	0,48	0,56	0,63	0,58	0,3	0,38	0,55

Таким образом, из анализа результатов следует, что на паропрооницаемость герметизирующего материала влияет не только природа полимерной основы, степень ее сшивки, но, вероятно, тип и количество наполнителя.

Отсутствие в литературе необходимых данных о физико-механических свойствах акриловых герметиков обусловило проведение экспериментов по их определению. Сущность методов определения прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве заключалась в растяжении образцов с постоянной скоростью при заданной температуре до разрыва, измерении силы и удлинения образца при разрыве и вычислении относительной остаточной деформации после разрыва. Образцы вырубались в виде лопаток длиной 115 мм, шириной 19 мм и толщиной 2 мм. Определение твердости по Шору заключалось в измерении сопротивления материала погружению в него индентора. Образец для испытания представлял собой шайбу с параллельными плоскостями толщиной 6 мм. Результаты исследований физико-механических показателей всех герметиков суммированы в таблицах 8 и 9.

Таблица 8. Физико-механические показатели герметиков на основе СА дисперсий

Показатель	Номер								
	1Г	2Г	4Г	7Г	9Г	10Г	11Г	12Г	14Г
Прочность при разрыве, Н/мм ²	2,43	4,73	0,18	1,77	4,83	0,6	2,96	1,12	3
Отн. удлинение при разрыве, %	136	71	103	145	54	148	116	118	94
Твердость по Шору	61	73	4	52	58	32	54	46	76

Таблица 9. Физико-механические показатели герметиков на основе А дисперсий

Показатель	Номер				
	3Г	5Г	6Г	8Г	13Г
Прочность при разрыве, Н/мм ²	1,85	0,67	5,68	2,04	2,6
Отн. удлинение при разрыве, %	62	39	37	164	82
Твердость по Шору	66	35	70	48	60

Согласно полученным данным (табл. 8), с увеличением МТП, вязкости и рН наблюдается увеличение прочности при разрыве, которая, вероятно, связана



с увеличением содержания стирола в дисперсии. Показатель относительного удлинения при разрыве по сравнению с показателями прочности уменьшается.

Сравнивая образцы по сухому остатку, приходим к выводу, что лучшими прочностными показателями обладают герметики с меньшим %. Твердость по Шору также увеличивается у образцов, у которых в дисперсиях содержится меньший % сухого остатка.

Выводы

Результаты исследований дают основание полагать, что, поскольку показатель «сопротивление паропрооницанию» является одним из основных для герметизирующих материалов, используемых для заделки швов различных узлов, оценка качества разрабатываемой рецептуры определялась по данному показателю. В процессе работы исследовалось влияние типа дисперсии, их физико-механических свойств на сопротивление паропрооницанию герметиков. В итоге была выбрана оптимальная рецептура герметика, ЗГ, обладающего повышенным сопротивлением паропрооницанию – 2,38 (м²·ч·Па)/мг.

Список источников

1. Клосовки, Джером. Герметики: состав, свойства, применение: справочник / Джером Клосовски, Андреас Т. Вольф; перевод с английского языка 2-го издания под редакцией О. А. Елисеева. – СПб: Профессия : ЦОП «Профессия», 2022. – 583 с.
2. Иващенко Ю.Г., Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р. Анализ стирол-акриловых дисперсий как связующих для красок строительного назначения // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2018. № 1. С. 6-10. DOI:10.12737/article_5a5dbd2d492241.03354026.
3. Акаева Т.К., Козлов В.А. Химия и технология пленкообразующих веществ: Лабораторный практикум. ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т; Иваново, 2008. - 100 с.
4. Kubal Michael T. Construction Waterproofing Handbook. USA. The McGraw-Hill Companies. 2008. 656 s.
5. Имамутдинов И.В., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н. Герметики на основе эластомеров // *Вестник технологического университета*. 2015. Т.18. №6 С. 69-74.
6. Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Мурох А.Ф. Современные разработки НИИ полимеров в области акриловых клеевых материалов // *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2016. №2(20). С. 64-71.
7. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. – М.: Пэйнт-Медиа, 2007. - 237 с.
8. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Колос, 2007. – 367 с.
9. DeRompe Michael F., Hernandez Pamela K. Patent US 5077360 672, 1991.
10. Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В., Елисеева В.И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. – М.: Химия, 1976. - 239 с.
11. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. – М.: Химия, 1983. – 232 с.
12. Petrie Edward M. Handbook of adhesives and sealants. The McGraw-Hill Companies. 2020. P. 784.
13. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. – М.: Химия, 1974. – 186 с.

Поступила в редакцию 02.07.2024

Одобрена после рецензирования 28.07.2024

Принята к опубликованию 30.08.2024



Scientific article

UDC 541.49:547-386

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-78-90

SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL STUDIES OF IRON(III) COMPLEX COMPOUNDS WITH TSC

T. B. Bobokalonov, S. M. Safarmamadzoda

Tojiddin B. Bobokalonov, Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer, Safarmamad M. Safarmamadzoda, Doctor of Chemical Sciences, Professor.

Tajik National University, Dushanbe, Republic of Tajikistan, sash65@mail.ru, tojiddin_8989@mail.ru

Keywords:

complexation, synthesis, iron(III), thiosemicarbazide (TSC), IR spectroscopy, conductometry, X-ray diffraction, thermolysis

Abstract. The authors developed methods for the synthesis of coordination compounds of iron(III) with thiosemicarbazide (TSC). The compounds structure was proved by IR spectroscopy, conductometry, X-ray diffraction, and thermogravimetry. The authors found the bidentate coordination of TSC with iron(III) via sulphur and nitrogen atoms. Thermogravimetrically authors have established the proceeding of the complex decomposition in two stages. The first stage involves thermolysis of organic ligands with the formation of the corresponding iron salts; the second one includes decomposition of iron salts and formation of iron(III) oxide. Conductometrically we have established the synthesised complexes are strong electrolytes. X-ray diffraction shows the crystallisation of the complexes into orthorhombic syngonies. There are two structural units in the cell.

For citation:

Bobokalonov, T.B. & Safarmamadzoda, S.M. (2024) Synthesis and physicochemical studies of iron(III) complex compounds with TSC, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, Vol. 5(3), pp. 78-90 [online]. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>

Introduction

Thiosemicarbazides have been of considerable interest for synthetic organic chemistry for many years. They are widely used for the synthesis of nitrogen- and sulphur-containing heterocyclic compounds due to the presence of several active reaction centres. The ability of thiosemicarbazide to form complexes with cations of iron, zinc, copper, nickel, and other metals plays an important role in biological processes. It determines a wide range of biological activity of its derivatives. Among them are substances with antitumour, antimicrobial, antiparasitic, insecticidal, antioxidant, and antiatherosclerotic effects [1]. Iron is an essential microelement for the majority of vital functions of living organisms, such as oxygen transport, DNA synthesis, participation in effector mechanisms of immunity, etc. The microorganisms also require ferrous iron. Bacteria, by consuming iron from the environment, acquire the ability to better resist unfavourable factors. According to many studies of pathogenic bacteria, many genes responsible for pathogenicity are iron regulated [2].

The review paper [3] systematises data on the synthesis, structure, stability of complex compounds of some transition metals with thiosemicarbazide and its derivatives. X-ray



diffraction and IR spectroscopic studies have established the method of thiosemicarbazide coordination and determined the structures of the complexes. In particular, thiosemicarbazide with Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ni(II), and Ag(I) coordinates bidentate via the sulphur atom and nitrogen of the hydrazine fragment. Complex compounds of rhenium(V) with thiosemicarbazide were synthesised and studied in [4]. We found that TSC with rhenium(V) coordinates bidentate via sulfur and nitrogen atom. The authors [4, 5] synthesised complexes of rhenium(V) with 4-methylthiosemicarbazide (4MTSC) under identical conditions. The identification of complexes by IR and PMR spectroscopy showed 4MTSC coordination with rhenium(V) monodentate via sulphur atom. The authors explain the change in the dentativity of the 4MTSC molecule by steric factors formed by the methyl group.

The paper [6] studies the processes of complexation in the system Fe(II)-Fe(III)-glycine- $\text{Na(H)ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ by the Clark-Nikolsky oxidation potential method. Experimental curves of system EDS dependence on concentration parameters: pH, $pC_{\text{Fe(III)}}$, $pC_{\text{Fe(II)}}$, $p\text{Cl}$ were obtained. The complex Fe(III) compounds of the composition Fe(III) are formed in the system Fe(II)-Fe(III)-glycine- $\text{Na(H)ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ depending on pH-solution: $[\text{FeHL(H}_2\text{O)}_5]^{3+}$, $[\text{Fe(HL)}_2(\text{H}_2\text{O)}_4]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, as well as Fe(II): $[\text{Fe(HL)(H}_2\text{O)}_5]^{2+}$, $[\text{Fe(HL)(OH)(H}_2\text{O)}_4]^+$, $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$. The paper [7] discusses the conditions for the synthesis of Co(II) acetate complexes with melamine and glycine on the basis of modern physicochemical methods. The authors of [8] studied the condensation of 2-aminopyridine-3-carbaldehyde with 1-hydrazinophthalazine. A new hetarylhydrazone was obtained and its complexation ability towards ions Ni^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Co^{3+} was investigated. The authors show dependence of different composition and structure complex compounds formation on the nature of the metal ions and acid residue.

The paper [9] describes the preparation of copper(II) complexes containing a number of salicylaldehyde-semicarbazone ligands. The obtained complexes were characterised by physicochemical methods. The X-ray structure of $[\text{Cu(HBnz}_2\text{)Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ shows that the complex is monomeric one; the copper atom is four-coordinated in a distorted plano-square geometry. The ligand chelates copper tridentate via imine(N), carbonyl(O), and phenolato(O) with the fourth position occupied by coordinated Cl. The compound $[\text{Cu(Ph}_2\text{)}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ is also formulated as a monomer.

The authors of [10] studied the process of gold(III) complexation with 2-ethylimidazole in solution. To determine the amount of complexes formed, the authors plotted the dependence of ΔE on $\lg C_1$. The authors defined the general stability constants of $[\text{Au(2-EI)Cl}_3]$ and $[\text{Au(2-EI)}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ complexes. Therefore, the stability of the complexes increases with increasing temperature. The temperature factor affects the stability of the bisubstituted complex to a greater extent. The authors of [11] synthesised and studied the physicochemical properties of gold(III) complex compounds with 1,2,4-triazole, 1,2,3-benztriazole, and 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole. The molecules of 1,2,4-triazole, 1,2,3-benztriazole, and 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole were found to be coordinated to gold(III) via the nitrogen atom of the triazole ring by IR spectroscopic method. The monosubstituted gold(III) complexes in dimethylformamide up to the temperature of 35 °C behave as compounds of non-electrolyte type; above this temperature there is a substitution of intrasphere chloride ions on DMFA molecule with the formation of new complexes of electrolyte type. The gold(III) complexes with 1,2,3-benztriazole were found to be face-centred with the centre at the nodes and the middle of the lattice basic plane. The number of structural units corresponding to them is four.

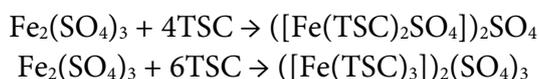


Purpose of the research

Development of optimal methods for the synthesis of iron(III) complexes with thiosemicarbazide, study of their most important physicochemical properties, and establishment of the coordination method of Fe(III) with TSC.

Main body

Studies on the synthesis and establishment of the method of thiosemicarbazide and its derivatives coordination to metal ions indicate that the method of this class of ligands coordination is influenced by the nature of the solvent, the pH of the solution, and the presence of a substituent with donor properties. We obtained complexes of iron(III) with TSC using sulfuric acid solutions (pH<1) at different ratios of initial components. The data of elemental analysis allowed us to establish the formation of iron(III) with TSC complexes with two and three TSC molecules per one metal atom. Moreover, their formation proceeds according to the following reactions:



According to the chemical analysis, both complexes contain sulfate ions. To establish the way of TSC and sulfate ions coordination to iron(III), IR spectra of the initial compounds and synthesised complexes were recorded and compared. The vibrational frequencies in the IR spectrum of TSC and its complexes with some transition metals were interpreted and assigned in [3, 12, 13]. We used these data to establish the mode of coordination of TSC to iron(III). Table 1 shows the characteristic frequencies of infrared absorption of TSC, ferrous sulfate, and iron(III) complexes with TSC at 400-4000 cm⁻¹.

Table 1. Characteristic frequencies of IR absorption of TSC, ferrous sulphate, and Fe(III) complexes

Allocation	Characteristic frequencies, cm ⁻¹			
	TSC	([Fe(TSC) ₂ SO ₄]) ₂ SO ₄	([Fe(TSC) ₃]) ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O
ν(NH)	3367mid.	3396weak	3396weak	-
	3263mid.	3279weak, 3261weak, 3258weak.	3300weak, 3275weak, 3264weak	-
	3176str.	3170mid.	3188str.	-
	2972weak	2970weak	2970weak	-
δ(NH ₂)	1645str.	1635str.	1649str.	-
	1620str.	1612str.	1612str.	-
δ(NH)+ν(CN)	1533str.	1559mid.	1556mid.	-
	1508very weak	1508very weak	1508very weak	-
ν(CN)+δ(NH)	1485weak, 1458very weak	1556mid., 1400weak	1440mid., 1400mid.	-
Amide III	1317mid.	1355mid.	1355mid.	-
Amide III	1287mid.	1203weak	1200weak	-
ρ̇(NH ₂)	1165mid.	1120mid.	1120str.	-
ω(NH ₂) ν(NN)	1001str.	-	-	-
ν(CS)	800str.	694mid.	694mid.	-
SO ₄	-	1080very str.	1099very str.	1186str., 1117str., 1063str., 1015str.



IR-spectrum TSC ($N^aH_2N^bHC^cSN^dH_2$) in the range of $2900-3500\text{ cm}^{-1}$ has four absorption bands of different intensities (see Table 1). It has the valence vibrations $\nu(N^dH_2)-3367\text{ cm}^{-1}$; $\nu(N^aH_2)-3263\text{ cm}^{-1}$, $\nu(N^bH)-3176\text{ cm}^{-1}$ and $\nu(NH)-2972\text{ cm}^{-1}$, respectively [12]. The above-mentioned bands in the spectra of the composition complexes $([Fe(TSC)_2SO_4])_2SO_4$ and $([Fe(TSC)_3])_2(SO_4)_3$ show different behaviour. Thus, undergoing slight changes, the band $\nu(N^bH)-3176\text{ cm}^{-1}$ in the IR-spectrum of the complex $([Fe(TSC)_3])_2(SO_4)_3$ appears at 3188 cm^{-1} . The band responsible for $\nu(N^dH_2)-3367\text{ cm}^{-1}$ in the spectrum of the complex composition $([Fe(TSC)_3])_2(SO_4)_3$, undergoing a high-frequency shift, appears at 3396 cm^{-1} . The band $\nu(N^aH_2)-3263\text{ cm}^{-1}$ splits into several bands of low intensity in the spectra of the complexes (e.g., the IR spectrum of $([Fe(TSC)_3])_2(SO_4)_3$. It shows three bands of low intensity at 3300 , 3275 and 3264 cm^{-1} , respectively). The TSC band appearing at 2972 cm^{-1} undergoes a slight change in the spectra of the complexes. Two bands of strong intensity at 1645 and 1620 cm^{-1} appear in the IR spectrum of TSC in the range of $1700-1600\text{ cm}^{-1}$. A slight low-frequency shift of the band appearing in the TSC spectrum at 1620 cm^{-1} occurs in the IR spectrum of the complexes (see Table 1). The TSC band at 1645 cm^{-1} in the spectra of the complexes splits and appears as two bands of strong intensity (see Table 1). The changes observed in the character of absorption bands occurrence are related to valence; strain vibrations of NH groups are related to the coordination of the nitrogen atom of the hydrazine fragment of the TSC molecule to iron(III).

The nitrogen atom of the TSC molecule in coordination is also confirmed by the change in the frequency of the bands related to the valence and strain vibrations of the NH-, CN-, and NN-groups in the spectra of the complexes compared to uncoordinated TSC. Thus, the band related to 'AmideIII' (see Table 1) in the IR spectrum of the complexes undergoes a strong low-frequency shift and appears for $([Fe(TSC)_2SO_4])_2SO_4$ at 1203 cm^{-1} ; in the spectrum of $([Fe(TSC)_3])_2(SO_4)_3$ it appears at 1200 cm^{-1} . A very intense band in the TSC spectrum appears at 1001 cm^{-1} . According to [3], this band is mainly contributed by $\omega(NH_2)$ - and $\nu(NN)$ -groups. We did not detect this band in the spectra of the complexes, i.e. it disappeared.

Many researchers [3-5, 12, 13] consider the band appearing in the IR spectrum of TSC at $800-805\text{ cm}^{-1}$ to be the vibrations of the $\nu(CS)$ -group. This band in the IR spectra of the synthesised complexes, unlike TSC, undergoes a very strong low-frequency shift and appears in the spectra of the synthesised complexes at 694 cm^{-1} (see Table 1). The experimental fact obtained is a strong evidence of participation of sulphur atom of TSC molecule in coordination with iron(III).

The existence of the sulfate ion in the complexes is proved by the appearance of bands characteristic of this ion in the complexes IR spectra. Fig. 1 and 2 show the IR spectra of $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ and $([Fe(TSC)_3])_2(SO_4)_3$.

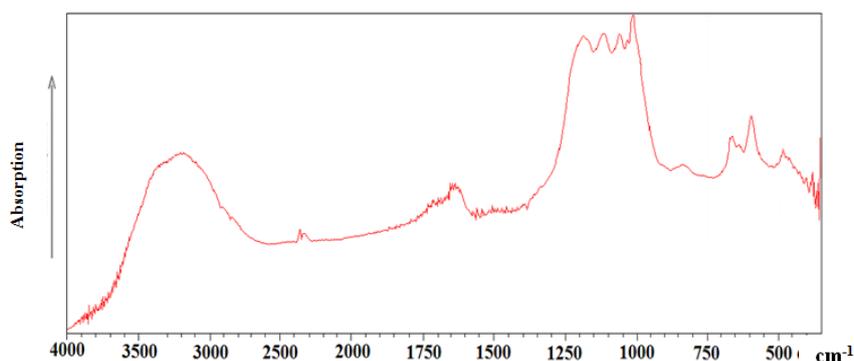


Fig. 1. IR spectrum $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$

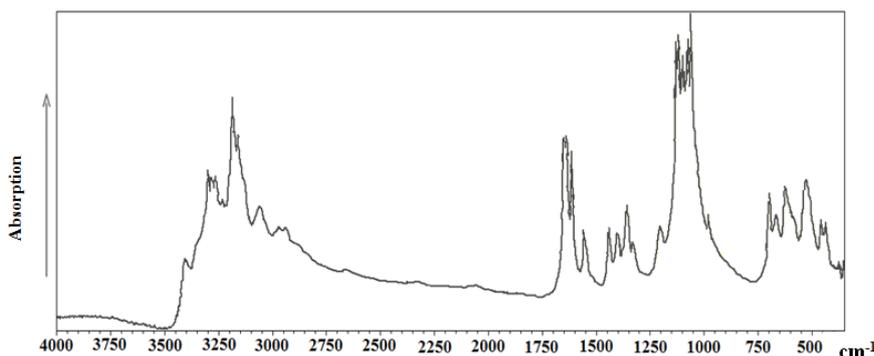


Fig. 2. IR spectrum of the complex $([\text{Fe}(\text{TSC})_3]_2(\text{SO}_4)_3$

The infrared spectrum of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ at 3200 and 1614 cm^{-1} shows bands related to valence and strain vibrations of the hydroxyl group of the water molecule. These bands in the IR spectra of $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4]_2\text{SO}_4$ and $([\text{Fe}(\text{TSC})_3]_2(\text{SO}_4)_3$ could not be interpreted, as these regions show several intense bands of the organic ligand itself.

The oscillation frequencies for the sulphate ion according to [14] are characterised by the oscillation frequencies at ν_1 (983 cm^{-1}), ν_2 (450 cm^{-1}), ν_3 (1105 cm^{-1}), and ν_4 (611 cm^{-1}). A band of weak intensity is evident in the IR spectra of $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4]_2\text{SO}_4$ and $([\text{Fe}(\text{TSC})_3]_2(\text{SO}_4)_3$, in contrast to the TSC spectrum at 980 cm^{-1} . It likely refers to ν_1 (983 cm^{-1}) of the sulfate ion. The IR spectrum of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in the range of 1000-1200 cm^{-1} is characterised by a set of alternating bands (see Fig. 1). According to [15], it can be attributed to ν_3 sulphate ions, one of which is a bridge between iron atoms. Two bands, a strong band at 1080 cm^{-1} and a medium band at 1120 cm^{-1} , appear in the IR spectrum of $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4]_2\text{SO}_4$ in this range. These bands are absent in the spectrum of TSC. The occurrence of bands related to ν_3 (SO_4) in the spectrum of the complex suggests that one of the two sulfate ions is located in the complex inner sphere. The IR spectrum of the complex composition $([\text{Fe}(\text{TSC})_3]_2(\text{SO}_4)_3$ at 1000-1200 cm^{-1} is characterised by four bands (1059, 1072, 1116 and 1126 cm^{-1}). It clearly indicates the presence of sulphate ions in the composition of the complex.

Thus, the synthesised complexes contain bands characteristic of iron(III), TSC, and sulphate ions. Consequently, TSC coordinates with iron(III) bidentate via sulphur and nitrogen atoms of the hydrazine fragment.

Thermogravimetric studies showed the essential difference of complex thermal decomposition process from the thermal decomposition of the initial compounds. The synthesized thiosemicarbazide complexes of iron(III) do not contain crystallisation water molecules in contrast to $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Thermograms of the complexes also do not contain effects characteristic of organic ligands melting. Therefore, the thermogravigram of the composition complex $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4]_2\text{SO}_4$ by the TG curve up to 185 °C is characterised by mass invariance (Fig. 3).

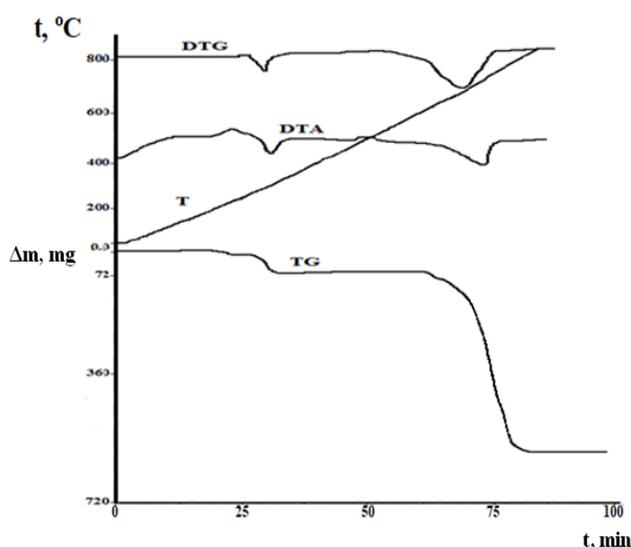


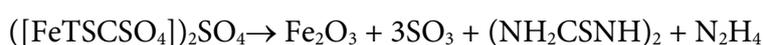
Fig. 3. Thermogram of the composition complex $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$

No effects are also observed on the DTA curve in this temperature range, although the melting temperature of TSC is 183 °C. The DTA curve of the complex is characterized by alternating exo- and endoeffects in the temperature range of 200 °C – 320 °C. The mass loss from the TG curve for the exoeffect is 2% of the suspension weight; for the endoeffect it is 11%. We performed experiments with a larger weight of the complex in order to determine the specifics of the complex changing in this temperature range. Our results were based on the data of the complex thermogram. For this purpose, 0.5 g of the complex was kept under isothermal conditions to a constant mass at a temperature of 320 °C in a thermo-cabinet. As a result, the complex colour becomes light brown, and the mass loss is 12% of the weight of the suspension. The complex heated at 320 °C was analysed for the content of the corresponding elements, which were as follows: Fe=18.9%; N=14.5%; S=27.2%; C=4.22%; H=1.77%.

Presumably, in the temperature range of 200–320 °C decomposition and removal of one of thiosemicarbazide molecule from the complex occurs as follows:



The temperature ranges 320-530 °C for the complex is characterised by mass invariance. At this temperature range there is no effects observed on the DTA curve. Starting from 550 °C, the complex sharply loses its mass; the process completed at 740 °C. At this temperature range the endoeffect is observed on the DTA curve. The percentage of mass loss on the TG curve at this temperature range is 84% of the suspension weight. The initial complex weighing 0.556 g was held to constant mass in a thermal oven at 750 °C in order to characterise the reaction product. The product is formed as a result of thermal decomposition at the temperature range 550-740 °C. The percentage of mass loss of the complex was 81%. The sample subjected to elemental analysis after decomposition in the thermo-oven contained 68% Fe. According to the obtained experimental data, at the temperature range 550-740 °C there is a complete complex decomposition. The molecule of thiosemicarbazide is first removed from the complex, and then iron(III) sulphate decomposes to form iron(III) oxide according to the equation:





The thermogram of the complex contains three molecules of TSC. It corresponds to the composition $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$, (Fig. 4) and differs from the thermogram of the two-substituted complex (as it was discussed above) because in the thermogram of the former all mass losses are characterised by exoeffects.

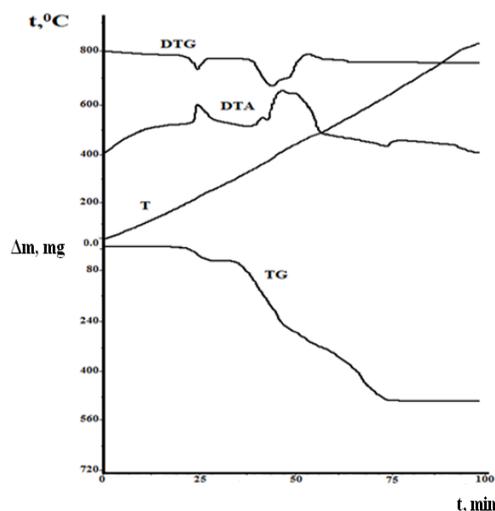
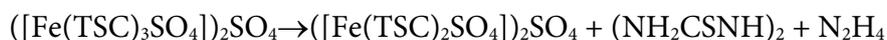


Fig. 4. Thermogram of composition complex $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$

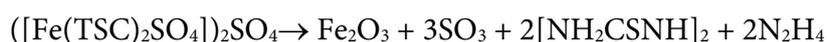
The thermogram of $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$ up to 190 °C along the TG curve is characterised by mass invariance. There are no effects are also observed on the DTA curve of the complex at this temperature range. At the range of 200-280 °C, the complex loses 6% of the total mass. We used the data of thermogravimetry to conduct an experiment with a larger weight of the complex to more accurately establish the nature of thermal decomposition. The complex heated under isothermal conditions of 0.655 g changed its colour from light yellow to ashy. The percentage of mass loss of the sample after heating was 6.9% of the suspension weight. The elemental analysis data were as follows: Fe=14.9%; N=21.6%; S=28.8%; C=6.22%; H=2.77%.

Taking into account the data of elemental analysis, the percentage of mass loss of the complex and the exo-effect on the thermogram, we can assume the occurrence of decomposition of one ligand mole in the complex and its removal according to the equation at this temperature range.



Three exoeffects are observed in the thermogram of the complex in the range 320-660 °C. The first exoeffect occurs at 380 °C; the second and third ones occur at 420-460 °C. For these exoeffects, the mass loss on the TG curve is continuous and there is no clear delineation. The mass loss of the complex at the temperature region 320-660 °C is 65% of the suspension total mass. Under isothermal conditions we have heated the complex; it turned into red-brown in colour. Elemental analysis of the heated sample showed the substance consists of 63% iron.

Taking into account the data of elemental analysis, percentage of the sample mass loss during heating, we can assume decomposition of organic ligands in the complex, their removal, and then decomposition of iron(III) sulfate, according to equation at the temperature range 320-660 °C:





The complex thermogram above the temperature of 650 °C is characterised by an endoeffect on the DTA curve; no mass loss of the complex is observed on the TG curve. The endoeffect without mass loss is most likely related to phase transitions of Fe₂O₃.

The conductometric method is one of the accurate and convenient methods for studying the properties and composition of coordination compounds. Indeed, firstly, the limitation to the application of this method in coordination chemistry is related mainly to hydrolysis of complex compounds in aqueous solutions (thus changing the composition of complexes). Secondly, complex compounds containing complex organic molecules are poorly soluble both in water and in organic solvents. Thirdly, the conductivity limits of different types of electrolytes have been determined only for a limited number of solvents. Therefore, it was difficult to study the electrical conductivity of iron(III) complexes with thiosemicarbazide and its acyl derivative. The synthesised complexes do not dissolve in organic solvents with determined conductivity limit. These compounds are poorly soluble in water. However, we prepared solutions of the synthesised complex compounds with a concentration of less than 0.0014 mol/L in water by heating.

Table 2 shows the values of temperature dependence of the molar electrical conductivity of iron(III) complexes with thiosemicarbazide in water.

Table 2. Data of temperature dependence of molar electrical conductivity of aqueous solutions of synthesised complexes, C=1.4·10⁻³mol/l

item n/a	Complex compounds	μ, Om ⁻¹ ·cm ² ·mol ⁻¹				
		293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
1	([Fe(TSC) ₂ SO ₄]) ₂ SO ₄	279	292	331	362	397
2	([Fe(TSC) ₃]) ₂ (SO ₄) ₃	587	648	712	732	760

According to the analysis, the electrical conductivity of all synthesised complexes increases with increasing temperature. This is in agreement with the theory of electrical conductivity on the increase of ion mobility with increasing temperature. If we compare the values of the table (temperature 298 K) with the literature data [16], it is possible to determine the synthesised complexes electrolyte type. The iron(III) sulphate complex containing two molecules of TSC is 2:1 electrolyte. The complex containing three TSC molecules has conductivity characteristic of electrolytes dissociating to form five ions.

The activation energy of electrical conductivity is a quantitative characteristic of ion mobility in solution. To calculate the activation energy, it is sufficient to have experimental data on the temperature dependence of the molar conductivity (see Table 2). The activation energy from the data of the above table can be calculated both analytically and graphically. We chose the graphical method of determining the activation energy using the equation $lg \mu = -\frac{2,3E_a}{R} \frac{1}{T}$, which is recommended in [17]. We determined the activation energy by using the dependence $lg \mu = f(1/T)$ (Fig. 5). For this purpose, we found $tg \alpha$ of the straight lines and then calculated the activation energy using equation $tg \alpha = -\frac{E_a R}{2,3}$.

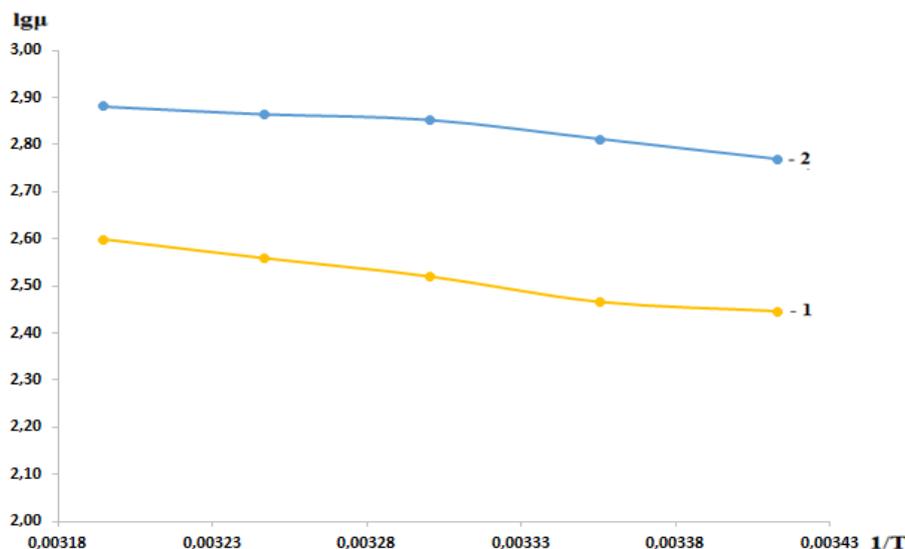


Fig. 5. Dependence of $\lg\mu = f(1/T)$ for complex compounds of composition: 1 – $([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$; 2 – $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$

Table 3 shows the activation energy values of the synthesised complexes electrical conductivity in water.

Table 3. Activation energy of the synthesised iron(III) complexes with thiosemicarbazide

item n/a	Compound	-tgα	E_{act} , cal/mol
1	$([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$	732.18	2646.67
2	$([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$	510.97	1847.05

According to Table 3, the activation energy has a minimum value for the complex that dissociates to form five ions.

Table 4 shows the molar electrical conductivity of the synthesised complexes at dilution.

Table 4. Data of concentration dependence of molar electrical conductivity of complex solutions at 298 K

item n/a	Complex compounds	μ , $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$			
		Concentration of the complex, mol/l			
		$1.4\cdot 10^{-3}$	$1.3\cdot 10^{-3}$	$1.2\cdot 10^{-3}$	$1.1\cdot 10^{-3}$
1	$([\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4])_2\text{SO}_4$	274	297	322	343
2	$([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$	532	555	589	615

By Table 4, with dilution for all complex forms, irrespective of the type of electrolyte, the electrical conductivity increases. This dependence in coordinates μ on \sqrt{C} is linear; it is a characteristic of strong electrolytes.

We registered their X-ray diffractograms on X-ray diffractometer ‘Dron-3’ to determine the lattice parameters of the synthesised complexes. We identified radiographs using the Stipple-Lipson method [18]. Fig. 6 and 7 show the X-ray diffraction patterns of the compositions complexes $([\text{Fe}(\text{TSC})_2(\text{SO}_4)])_2\text{SO}_4$ and $([\text{Fe}(\text{TSC})_3])_2(\text{SO}_4)_3$. Both complexes show the presence of a large number of sharp reflexes, indicating their high crystallinity.

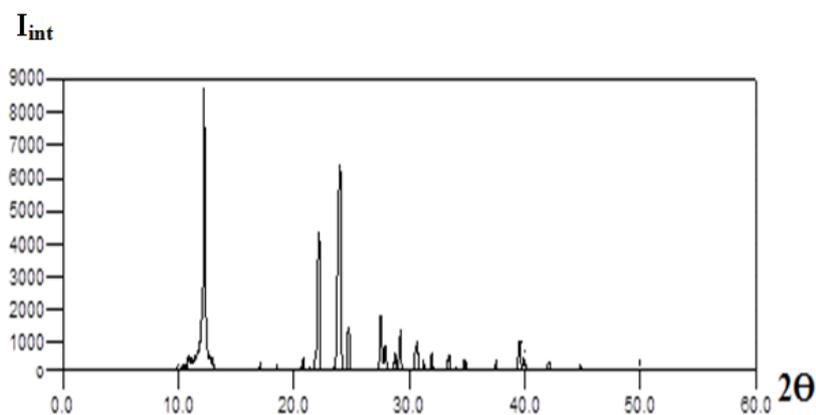


Fig. 6. Line intensity dependence on 2θ for the complex $([\text{Fe}(\text{TSC})_2(\text{SO}_4)]_2)_2\text{SO}_4$

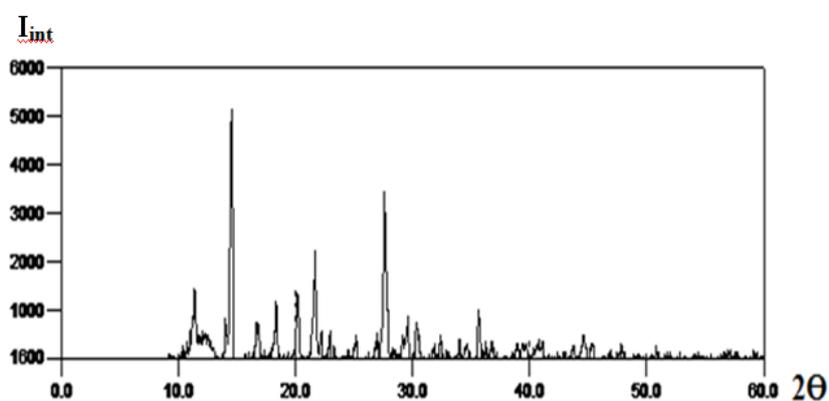


Fig. 7. Line intensity dependence on 2θ for the complex $([\text{Fe}(\text{TSC})_3]_2)_2(\text{SO}_4)_3$

The interplanar distances and unit cell parameters of the complexes calculated from powder X-ray radiographs by the Stipple-Lipson method [18] are given in Tables 5, 6 and 7.

Table 5. Identification of the complex's radiographs $([\text{Fe}(\text{TSC})_2(\text{SO}_4)]_2)_2\text{SO}_4$

item	2θ	$\sin^2\theta_{\text{exp}}$	hkl	$\sin^2\theta_{\text{theor}}$
1	9.732	0.007195	1:0:0	0.0064000
2	10.24	0.007964	0:1:0	0.0079000
3	11.044	0.009260	0:0:1	0.0092600
4	12.308	0.011492	1:1:0	0.0143000
5	14.856	0.016713	1:0:1	0.0156600
6	15.112	0.017291	0:1:1	0.0171600
7	17.406	0.022895	1:1:1	0.0235600
8	18.436	0.025661	2:0:0	0.0256000
9	21.254	0.034009	2:0:1	0.0348600
10	23.534	0.041588	2:1:1	0.0427600
11	25.768	0.049719	1:1:2	0.0513400
12	26.307	0.051784	1:1:2	0.0513400
13	27.631	0.057024	2:2:0	0.0572000
14	28.623	0.061105	2:0:2	0.062640
15	32.942	0.080389	0:3:1	0.0803600
16	34.693	0.088893	1:0:3	0.0897400
17	35.432	0.092598	1:0:3	0.0897400
18	38.598	0.109229	0:3:2	0.1081400



19	40.328	0.118824	2:1:3	0.1168400
20	43.426	0.136869	3:3:1	0.1379600
21	43.929	0.139900	2:2:3	0.1405400
22	45.287	0.148222	3:1:3	0.1488400
23	49.576	0.175781	4:3:0	0.1735000
24	54.177	0.207358	4:3:2	0.2105400
25	55.669	0.218014	0:3:4	0.2192600
26	57.526	0.231542	2:4:3	0.2353400
27	59.329	0.244946	2:3:4	0.2448600

Table 6. Identification of the complex's radiographs $([\text{Fe}(\text{TSC})_3]_2(\text{SO}_4)_3$

item	2θ	$\sin^2\theta_{\text{exp}}$	hkl	$\sin^2\theta_{\text{theor}}$
1	10.225	0.007941	1:0:1	0.0080810
2	10.961	0.009122	0:1:1	0.0093420
3	11.382	0.009833	2:0:0	0.0109160
5	14.039	0.014935	0:2:0	0.0149060
6	14.516	0.015961	0:2:0	0.0159600
7	16.695	0.021076	0:2:1	0.0213120
8	16.827	0.021408	0:0:2	0.0214080
9	17.83	0.024015	1:0:2	0.0241370
10	18.335	0.025383	0:1:2	0.0253980
11	20.156	0.030621	3:0:1	0.0299130
12	21.648	0.035266	0:3:0	0.0359100
13	22.168	0.036959	2:1:2	0.0363140
14	22.928	0.039502	1:3:0	0.0386390
15	25.165	0.047457	2:3:0	0.0468260
16	26.979	0.054414	1:1:3	0.0548870
17	27.608	0.056931	0:3:2	0.0573180
18	29.589	0.065205	3:3:1	0.0658230
19	30.329	0.06843	2:3:2	0.0682340
20	32.392	0.077799	3:1:3	0.0767190
21	33.985	0.085408	1:3:3	0.0868070
22	35.671	0.093811	2:3:3	0.0949940
23	41.067	0.123029	1:5:2	0.1238870
24	45.386	0.148836	0:2:5	0.1497600
25	50.816	0.184094	0:5:4	0.1853820
26	57.658	0.232514	0:5:5	0.2335500
27	59.261	0.244436	2:5:5	0.2444660

Table 7. Structural parameters of crystal lattices of iron(III) complex compounds with TSC and FTSC

Compound	Ligand	Unit cell parameters			Number of structural units per cell	Singony
		a, Å	b, Å	c, Å		
$([\text{Fe}(\text{TSC})_3\text{SO}_4]_2\text{SO}_4$	TSC	9.64	8.67	8.01	2	Ortorhombic
$([\text{Fe}(\text{TSC})_3]_2(\text{SO}_4)_3$	TSC	14.76	12.20	10.54	2	Ortorhombic

According to Table 7, iron(III) complexes with TSC have orthorhombic syngony with two structural units in the cell.



Experimental part

We used $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as starting compounds. They were prepared according to the methods described in [19]. TSC-sold was marked as 'T' and was recrystallised from aqueous solutions. We determined Fe^{3+} and Cl^- ions in the complexes composition by the gravimetric method [20]. We determined hydrogen, carbon, nitrogen, and sulphur on a CHNS-element analyser 'Vario-Microcube', SO_4^{2-} and NO_3^- ions by potentiometric method using sulphate- and nitrate-selective electrodes. We prepared solutions of H_2SO_4 , HCl , and HNO_3 of different concentrations using fixanal.

We recorded the infrared spectra of the complexes in the range of 400-4000 cm^{-1} on a FTIR spectrometer IRAffinity-1 (SHIMADZU, Japan) in the form of KBr tablets. The electrical conductivity of solutions of the synthesised complexes was measured in a closed thermostated cell on a HI 8733 Conductivitymeter. We took X-ray diffractograms of powder samples on X-ray diffractometer 'Drone-3' using 'Illumination' and 'Reflection' methods. We studied the process of thermolysis of the formed complexes on a derivatograph 'Q-1500' of the 'Paulik-Paulik-Erdey' system.

Synthesis ($[\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4]_2\text{SO}_4$). We added a solution containing 0.32 g of thiosemicarbazide to 10 ml of acidic solution containing 1.0 g of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ while stirring on a magnetic stirrer. A yellow sediment precipitates out of the solution after six hours of stirring on a magnetic stirrer. The obtained complex was washed in cold water and dried in a vacuum-exicator over concentrated sulfuric acid. The obtained compound is poorly soluble in water and organic solvents. Found, %: Fe - 14,16; N - 22,64; H - 2,48; C - 6,19; S - 28,88. For ($[\text{Fe}(\text{TSC})_2\text{SO}_4]_2\text{SO}_4$) calculated, %: Fe - 14,66; N - 22,00; H - 2,62; C - 6,28; S - 29,32.

Synthesis ($[\text{Fe}(\text{TSC})_3]_2(\text{SO}_4)_3$). We added a solution containing 0.49 g of thiosemicarbazide to 10 ml of acidic solution containing 1.0 g of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ while stirring on a magnetic stirrer. A brownish-white sediment precipitates out of the solution during three hours of stirring. We washed the compound with cold water and dried it in a vacuum-exicator over concentrated sulfuric acid. The obtained complex is poorly soluble in water and organic solvents. Found, %: Fe - 12.13; N - 26.14; H - 3.05; C - 8.06; S - 30.06. For ($[\text{Fe}(\text{TSC})_3]_2(\text{SO}_4)_3$) is calculated, %: Fe - 11.84; N - 26.64; H - 3.17; C - 7.61; S - 30.44.

Conclusions

1. The authors have developed optimal synthesis techniques and isolated new iron(III) coordination compounds with TSC in solid state. The individuality of the formed complexes was proved by elemental analysis, conductometry, thermogravimetry, IR spectroscopy, and X-ray diffraction. The data of potentiometric titration on the stepwise character of iron(III) complexation with TSC were confirmed. The authors suggested the most probable reactions for the complexes formation.

2. We identified the synthesized complexes electrolyte type by the conductometry method. The authors identified the intermediate and final products of their thermolysis. IR spectroscopy shows the coordination of TSC by iron(III) bidentate via sulphur and nitrogen atoms.



References

1. **Gazieva, G.A. & Kravchenko, A.N.** (2012) Thiosemicarbazides in the Synthesis of Five- and Six-Membered Heterocyclic Compounds, *Uspekhi khimii*, 81(6), pp. 494–523 (in Russian).
2. **Mironov, A.Yu. & Leonov, V.V.** (2016) Iron, virulence and intermicrobial interactions of opportunistic pathogens, *Uspekhi sovremennoi biologii*, 136(3), pp. 285-294 (in Russian).
3. **Campbell, M.J.-M.** (1975) Transition metal complexes of thiosemicarbazideanc, thiosemicarbazones, *Coordination Chemistry Reviews*, 15, pp. 273–319. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80276-3.
4. **Aminjanov, A.A., Kurbanov, N.M. & Akhmedov, K.U.** (1990) Complex compounds of rhenium(V) with stiosemicarbazide, *Zhurn. neorgan. khimii*, 34(10), pp. 2557–2563 (in Russian).
5. **Safarmamadov, S.M.** (1994) Complex compounds of rhenium(V) with 4-methylthiosemicarbazide, 4-methyl-1,2,4-triazolthiol and their derivatives: Ph.D. Dushanbe (in Russian).
6. **Rakhimova, M., Faizullozoda, E.F., Davlatshoeva, J.A. & Eshova, G.B.** (2022) Influence of concentration parameters of solution of the homogeneous system Fe(II) - Fe(III) - glycine - Na(H)ClO₄ - H₂O on the composition of complexes formed, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(1), pp. 15–21. DOI: 10.52957/27821900_2023_01_25 [online]. Available at: URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5032/view> (accessed 10.02.2024) (in Russian).
7. **Buvrayev, E., Kadirova, Sh., Tillayev, S., Abilkasimova, G. & Tursunova, N.** (2021) Synthesis and investigation of mixed bioligand complexes with melamin and glycine, *Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal*, 10(88). DOI: 10.32743/UniChem.2021.88.10.12332 [online]. Available at: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/12332> (accessed 02.01.2024).
8. **Popov, L.D., Raspopova, E.A., Borodkin, S.A., Tupolova, Y.P., Levchenkov, S.I. & Shcherbakov, I.N.** (2020) Synthesis and physicochemical study of phthalazinyldiazone 2-aminopyridine-3-carbaldehyde and metal complexes on its basis, *Zhurnal obshchey khimii*, 90(3), pp. 432–440. DOI: 10.31857/S0044460X20030138 (in Russian).
9. **Lee, H.F., Yang, C.-T., Fan, D., Vittal, J.J. & John, D.** (2003) Ranford Synthesis, characterization and physicochemical properties of copper(II) complexes containing salicylaldehydesemicarbazone, *Polyhedro*, 22(20), pp. 2781–2786. DOI: 10.1016/S0277-5387(03)00402-9.
10. **Safarmamadzoda, S.M., Kurbonbekov, D.S. & Muborakkadamov, D.A.** (2022) Influence of temperature on the stability of 2-ethylimidazole Au (III) complexes, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(3), pp. 58–64. DOI: 10.52957/27821900_2022_03_58 [online]. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5031/view> (accessed 23.02.2024) (in Russian).
11. **Safarmamadov, S.M., Muborakkadamov, D.A. & Mabatkadamzoda, K.S.** (2020) Synthesis and physico-chemical exploration complex compounds of gold (3) with triazoles, *Vestnik Tadzhijskogo natsionalnogo universiteta. seriya estestvennykh nauk*, 1, pp. 154–167 (in Russian).
12. **Mashima, M.** (1964) The Infrared Absorption Spectra of (NH₂CONH-)₂, NH₂CONHNH₂, (NH₂CSNH-)₂ and NH₂CSNHNH₂, *Bulletin of the Chemical Society of Japan in 1964*, 37(7).
13. **Wiles, A. & Suprunchuk, T.** (1969) The infrared absorption spectra of thiosemicarbazide and related compounds: NH and NH vibrations, *Canadian Journal of Chemistry*, 47. 1087. DOI: 10.1139/V69-173.
14. **Lane, M.D.** (2007) Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals, *American Mineralogist*, 92, pp. 1–18. DOI: 10.2138/AM.2007.2170.
15. **Nakamoto, K.** (1991) *IR- and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. M.: Mir (in Russian).
16. **Kukushkin, Y.N.** (1985) *Chemistry of coordination compounds*. M.: Vysshaya shkola (in Russian).
17. **Gorbacheva, S.V.** (1974) *Practicum on physical chemistry*. M.: Vysshaya shkola (in Russian).
18. **Lipson, G. & Stuil, G.M.** (1972) *Interpretation of powder radiographs*. M.: Mir (in Russian).
19. **Karyakin, Y.V. & Angelov, I.I.** (1974) *Pure Chemical Substances*. M.: Mir (in Russian).
20. **Norova, M.T., Shodiyeva, S.F., Khamzayeva, G.C., Rachinskaya, G.F. & Vakhobova, R.U.** (2015) *Gravimetry and Vatrmetry*. Dushanbe: Tadh. nats. un-t (in Russian).

Received 05.04.2024

Approved 16.05.2024

Accepted 02.07.2024



Scientific article

UDC 691.175.664

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-91-103

THE EFFECT OF THE ISOCYANATE TRIMERISATION CATALYST ON THE CHEMICAL COMPOSITION AND STRENGTH CHARACTERISTICS OF POLYURETHANE-POLYISOCYANATE FOAMS

R. R. Vlasov, S. D. Zaitsev

Ruslan Romanovich Vlasov, Postgraduate student; Sergey Dmitrievich Zaitsev, Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod (UNN) Faculty of Chemistry, Nizhny Novgorod, Russia
vlasovruslan.hs@yandex.ru, szay@inbox.ru

Keywords:

polyurethane-polyisocyanate foams, isocyanate trimerisation, secondary chemical reactions, isocyanate to isocyanurate conversion, residual isocyanate, allophanate, carbodiimide, compressive strength

Abstract. Nowadays polyurethane-polyisocyanurate (PIR) foams are in a wide use as structural and thermal insulation materials. Isocyanate trimerisation catalysts for foams synthesis have low selectivity in terms of isocyanurate formation. As a consequence, a significant number of target (primary) and (secondary) chemical processes occur during the synthesis of PIR foams. We estimated the dependence of isocyanate group consumption for the formation of the main primary and secondary products on composition isocyanate index by methods based on the internal standard. Indeed, with an increase in the isocyanate index, the conversion of isocyanate to isocyanurate decreases significantly. The paper examines the influence of trimerisation catalyst type on chemical composition and strength characteristics of PIR foams. Hence, catalysts based on organic salts of alkali metals are more selective to the isocyanate trimerisation process than tertiary amines and derivatives of quaternary ammonium bases.

For citation:

Vlasov R. R., Zaitsev S. D. The effect of the isocyanate trimerisation catalyst on the chemical composition and strength characteristics of polyurethane-polyisocyanate foams, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, Vol. 5(3), pp. 91-103 [online]. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>

Introduction

Nowadays, rigid polyurethane foams are widely used as thermal insulation materials in construction, manufacture of household appliances and refrigeration equipment, transportation of liquefied natural gas, pipe insulation, etc. [1-3]. However, these foams are applied as cryoisolation materials for the space industry [4-6].

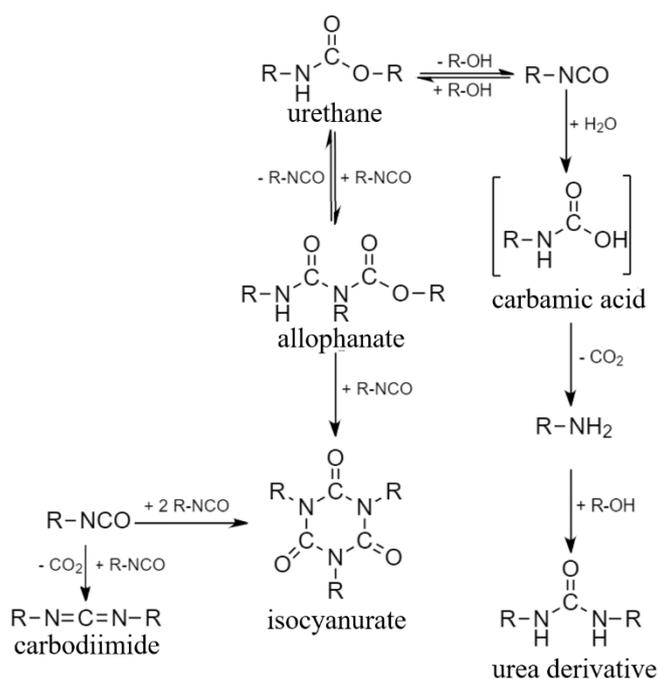
Moreover, efforts are being made to improve the strength characteristics, heat and fire resistance of polyurethane foams in regards to increasingly stringent requirements for construction foams. The first attempts to address this challenge began sixty years ago. It was realized in production of polyisocyanurate foams modified with urethane groups [7-10].



Chemically, urethane-modified macromolecules are copolymers, mainly consisting of chains of polyurethane and polyisocyanurate. However, the essential parameter used for the synthesis of such a polymer matrix is the so-called isocyanate index (II). It is determined by the excess of isocyanate over the theoretically necessary amount of substance for interaction with active hydrogen-containing groups capable of interacting with isocyanates.

To obtain isocyanate bonds in the compositions, appropriate catalysts are used to facilitate the process of isocyanate groups trimerisation. Therefore, this reaction kinetics and effective catalysts used in the production of isocyanurate-containing polymers were studied [11, 12].

The trimerisation of isocyanate groups can proceed spontaneously at a temperature of 373 K even in the absence of catalysts [13]. Process under milder conditions requires a wide range of additives. They are, in general, bases such as tertiary amines, quaternary ammonium bases, carboxylates, alcoholates, phosphites, phosphines and other derivatives of potassium, sodium, iron, cobalt, tin, etc. [14-18]. There are a lot of substances capable of catalysing the isocyanate trimerisation reaction. However, the selectivity of these substances in terms of the process is extremely low. As a consequence, the synthesis of polyurethane-polyisocyanurate foams involves the formation of target (primary) products as well as a number of side (secondary) bonds:



Depending on substance composition, the actual number of secondary chemical reactions may be significantly higher. A more detailed analysis isocyanate trimerisation mechanism into isocyanurate and description of side chemical processes are presented in [19-23].

Those secondary chemical processes can significantly effect on chemical composition and physico-mechanical properties of the obtained PIR foams. This problem is understudied. Therefore, to identify their effect on the strength characteristics of materials, we made a quantitative assessment of primary and secondary chemical processes in polyurethane-polyisocyanurate foams.



The experimental part

Initial reagents

Aromatic polyisocyanate by Voranate M229 brand (Dow, the Netherlands), mixture of simple polyester polyols, an organosilicon foam stabiliser (Evonik Ind., Germany), water, n-pentane (H.Ch., Ekos-1, Russia) as foaming agents were used as a composition for polyurethane-polyisocyanate foams production; pentamethyldiethylenetriamine (Evonik Ind., Germany), potassium acetate solution in diethylene glycol (in a mass ratio of 30:70, Evonik Ind., Germany) were used as catalysts. Polyisocyanate injected into the component was varied to achieve a given isocyanate index. PIR foams with isocyanate indices 150-400 in increments of 50 units were obtained. The amount of trimerisation catalyst (potassium acetate) introduced into the component was changed in a trend similar to that for polyisocyanate.

The choice of PIR foams formulation based on polyesters is a result of their infrared spectra. There are no intense absorption bands in areas that can be used in the study of reactions occurring during the synthesis and subsequent storage of the studied materials.

2,4,6-tris-(dimethylaminomethyl)phenol, 3-[3,5-bis[3-(dimethylamino) was used as alternative catalysts for trimerisationpropyl]-1,3,5-triazine-1-yl]-N,N-dimethylpropane-1-amine, 2-hydroxy-propyltrimethylammonium formate, 2-[(2-hydroxy-5-nonylphenyl)methylmethylamino]sodium acetate, 2-ethylhexanoate of 2-hydroxypropyltrimethylammonium, potassium acetate, 2,2-dimethylpropionate-N,N,N-trimethylmethanamine, and 2-ethylhexanoate of potassium (Evonik Ind., Germany). The additives were both pure substances and solutions in diethylene glycol and dipropylene glycol.

Phenylisocyanate (Acros Organics, Belgium) and 3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide (Alfa Aesar, USA) as catalysts were used for diphenylcarbodiimide synthesis. Phenylisocyanate was purified by distillation at reduced pressure.

All materials used were provided by OOO Izolan, Vladimir, Russia.

Foam synthesis methodology

To obtain samples of foams, mixed polyester component sample weights were placed in glass vessels with a volume of 1000 cm³; calculated amount of n-pentane was added; the mixture was intensively mixed for two minutes. Further, polyisocyanate was introduced into the system and the mixture was stirred for five seconds by an automatic mixer at 3000 rpm. Containers were tightly closed with a lid, preventing air contact with the forming foam. To completely exclude air penetration into the vessel, the joints of the lid and glass were coated with T-1 paraffin (Lukoil, Russia).

The second series of PIR foams with an isocyanate index of 350, obtained using various trimerisation catalysts, was synthesised similarly. However, foaming was performed in plastic cups with a volume of 1000 cm³ without additional insulation of the formed foam.

Methodology of infrared spectroscopic analysis

The IR spectra of the samples were recorded on a Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two spectrometer equipped with a diamond prefix of attenuated total reflection (ATR). The spectra



were recorded in the area 4000-650 cm^{-1} at a temperature of 21 °C with a resolution of 4 cm^{-1} . For each spectrum ATR correction and an automatic baseline were performed.

We made the quantitative assessment of isocyanate groups consumption for formation of the main primary and secondary products contained in PIR foams by the method of the internal standard described in [24, 25].

Elemental analysis methodology

The elemental analysis of the synthesised diphenylcarbodiimide was performed as an additional indicator of synthesis results correctness. The analysis was performed on PerkinElmer Series II CHNS/O Analyser in accordance with the ASTM D5291-21 standard. The values of elements ratios for analysed substance were determined by the results of three independent measurements.

Apparent density determination methodology

The apparent density of the synthesised foams was determined in accordance with the ASTM D1622 standard; cubic samples of 50mm×50mm×50mm were cut from the obtained materials. The paper presents the average values obtained by results of five independent measurements.

Method of determining compressive strength

The compressive strength was determined in the direction of foaming on the Roell/Zwick Z005 universal testing machine at a deformation rate of 10 mm/min with 10% linear deformation in accordance with the EN 826:2013 method. Relative values of compressive strength are given, numerically equal to the ratio of compressive strength to the square of foam sample apparent density [26]. The result is an average value calculated by five independent measurements.

The main body

In [24], we proposed a method for quantifying the consumption of isocyanate groups for the main primary and secondary chemical processes occurring during the formation and storage of polyurethane-polyisocyanate (PIR) foams. This paper considers the reactions of allophanate and carbodiimide groups formation as the main secondary processes. One of the by-products (secondary) in the composition of PIR foams is carbodiimide. The active formation of carbodiimide bonds during the synthesis of pyrpenes occurs only at synthesis late stages at temperature about 150 °C in forming polymer core [27]. The carbon dioxide released during the reaction sharply increases the volume of the foam. However, assessment of isocyanate consumption for carbodiimide groups formation is very interesting.

To quantify the content of carbodiimide groups in the analysed foams, we developed methodology based on the method of the internal standard. The calibration of the proposed quantitative assessment method was in accordance with the methods described in [24, 25]. The



synthesis of the model diphenylcarbodiimide was in accordance with the procedure by Campbell *et al.* [28]. The correctness of the synthesis was tested by IR spectroscopy and elemental analysis (see Table 1). The value of the calibration constant was 0.022 ± 0.001 .

Table 1. The results of synthesised diphenylcarbodiimide elemental analysis

Molecular formulae	
Theoretical	Experimental
$C_{13}H_{10}N_2$	$C_{13,1}H_{9,8}N_{2,0}$

The dependence of carbodiimide groups concentration on composition isocyanate index is shown in Fig. 1.

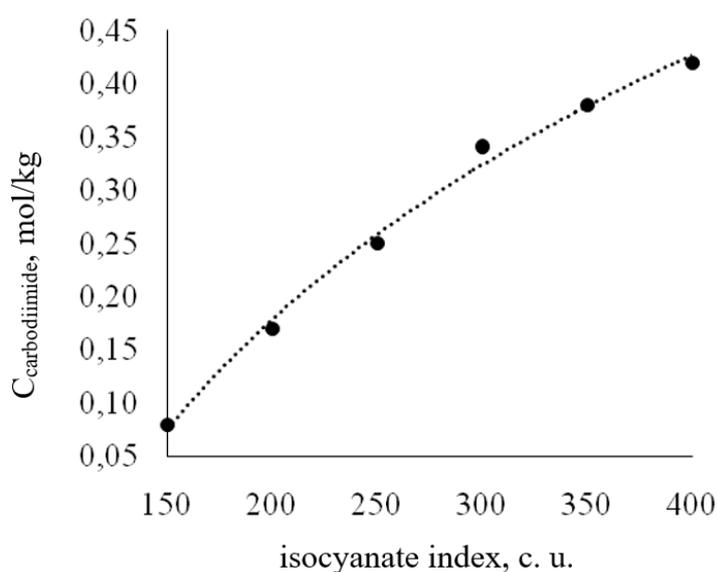


Fig. 1. The dependence of carbodiimide groups concentration on sample isocyanate index

Therefore, the amount of carbodiimide in PIR foam grows with an increase in the isocyanate index. It agrees with the results of Bhattacharjee *et al.* [29]. Rather sharp temperature decrease in active formation of carbodiimide bonds; their concentration remains unchanged.

However, to quantify isocyanate groups consumption for primary and secondary chemical processes we assumed the time of IR spectra registration is 10 minutes after mixing the components; all hydroxyl groups and water react with isocyanate to form urethane and a urea derivative (we will use the term urea hereafter). The correctness of this assumption is confirmed by the absence of analytical bands in the obtained IR spectra characteristic of hydroxyl groups valence vibrations.

The consumption of isocyanate groups for the formation of primary and secondary products, depending on composition isocyanate index is shown in Fig. 2. In accordance with the above assumption, amount of isocyanate spent on urethane and urea formation was estimated in terms of theoretical calculations; the amount of unreacted isocyanate groups and isocyanate for formation of allophanate, carbodiimide, and isocyanurate was calculated in accordance with the methods [24].

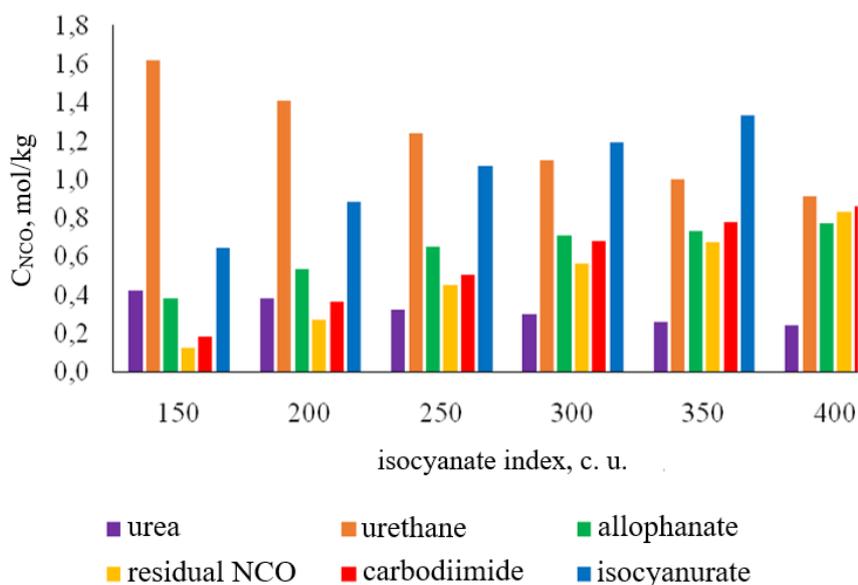


Fig. 2. Dependence of isocyanate groups concentration accumulated in the form of analytical groups on foam isocyanate index

By data in Fig. 2, the consumption of isocyanate for urethane and urea bonds formation decreases with an increase in the isocyanate index of the component due to a decrease in the mass fraction of the polyol composition in the initial mixture of components. Increasing in component isocyanate index causes higher consumption of isocyanate groups for the formation of allophanate, carbodiimide, and isocyanurate.

Indeed, an increase in the isocyanate index causes increasing of isocyanate spent on trimer formation. Nevertheless, it is important to assess the conversion of isocyanate groups. Those theoretically could enter the trimerisation process and convert to isocyanurate. The conversion of isocyanate to isocyanurate was calculated according to formula (1). However, calculation does not consider the isocyanate groups spent within the framework of the targeted (primary) chemical processes of urethane and urea bonds formation. Therefore, experiment considers only the concentrations of isocyanate groups that could potentially enter the trimerisation process. This dependence is shown in Fig. 3.

$$\text{Conversion} = \frac{C_{NCO \rightarrow \text{trimer}}}{C_{NCO \rightarrow \text{der. second. gr.}}} * 100 \quad (1)$$

where $C_{NCO \rightarrow \text{trimer}}$ is the number of isocyanate groups spent on isocyanate bonds formation; $C_{NCO \rightarrow \text{der. second. gr.}}$ is the number of isocyanate groups spent on allophanate and carbodiimide bonds formation and unreacted isocyanate groups.

According to Fig. 4, the conversion of isocyanate to isocyanurate decreases with an increase in the isocyanate index. Similar results were obtained in [30-32]. Indeed, the occurrence of secondary chemical processes (in particular, the accumulation of a significant number of isocyanate groups in the form of carbodiimide and allophanate) with an increase in the isocyanate index contributes to the emergence of significant spatial difficulties significantly complicating the process of trimerisation. However, with an increase in the isocyanate index, the amount of isocyanurate in the system increases (Fig. 2), the conversion of isocyanate to isocyanurate decreases significantly.



Table 2 shows the indicators of the apparent density and compressive strength of the obtained foams. The dependence of the relative compressive strength on the isocyanate index of the sample is shown in Fig. 4.

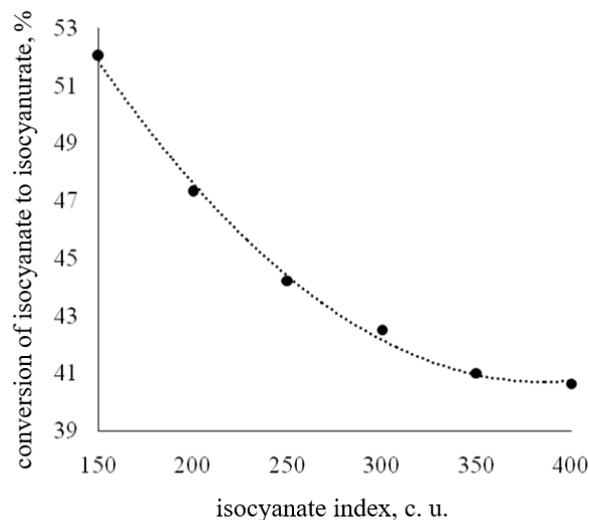


Fig. 3. Dependence of isocyanate groups conversion to isocyanurate on the isocyanate index of the sample

Table 2. The apparent density and compressive strength of the obtained PIR foams.

Isocyanate index	150	200	250	300	350	400
γ , kg/m ³	50.1	49.9	50.2	50.2	50.0	50.1
σ , kPa	188.4	223.8	277.5	314.6	349.7	378.3

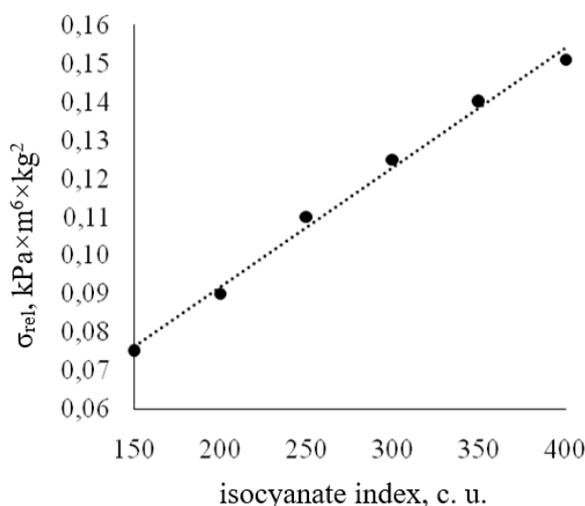


Fig. 4. Dependence of the relative compressive strength on the isocyanate index of the PIR foam

Dependence in Fig. 4 shows an increase in isocyanate index causes growing of the relative compressive strength index in terms of the range of isocyanate index values. It corresponds to the conclusions of Modesti *et al.* [30]. However, this effect is achieved mainly due to an increase in the concentration of three-functional isocyanurate groups. It contributes to growing of formed foam crosslinking degree. Although, the issue of secondary chemical processes depth influence on physical and mechanical characteristics of PIR foams remains undefined.



Moreover, in the analysed literature we were unable to find data on the influence of the side reaction products on the strength characteristics of polyurethane-polyisocyanurate foams.

As mentioned above, the chemical nature of the various isocyanate trimerisation catalysts used in the synthesis of PIR foams may vary significantly. Indeed, these additives are relatively weakly selective. As a result, the same catalyst can effect on primary and secondary chemical processes to differing degrees. In this case, there will be changes in both the chemical composition and the resulting changes in the physical and mechanical characteristics of the final product.

Therefore, to simultaneously study the effect of trimerisation catalysts on the secondary processes and the strength characteristics of foams, a series of PIR foams with an isocyanate index of 350 was obtained. We used 2,4,6-tris-(dimethylaminomethyl)phenol (I), 3-[3,5-bis[3-(dimethylamino)propyl]-1,3,5-triazin-1-yl]-N,N-dimethylpropan-1-amine (II), 2-hydroxy-propyltrimethylammonium formate (III), 2-[(2-hydroxy-5-nonylphenyl)methylmethylamino]sodium acetate (IV), 2-ethylhexanoate 2-hydroxypropyltrimethylammonium (V), potassium acetate (VI), 2,2-dimethylpropionate-N,N,N-trimethylmethanamine (VII) and potassium 2-ethylhexanoate (VIII) as catalysts. The list of catalysts under consideration contains tertiary amines, carboxylates of quaternary ammonium bases, and alkali metals.

These trimerisation catalysts were introduced into the component used for the synthesis of foam in equimolar amounts (0.01 mol of the active substance) both in the form of pure substances and as solutions in diethylene glycol or dipropylene glycol. The hydroxyl number of the final polyol compositions was equated by introducing a predetermined amount of diethylene glycol, if necessary.

Using the methods described above, the concentrations of unreacted isocyanate groups and the groups spent on the formation of isocyanurate, carbodiimide and allophanate were estimated in the analysed samples after specified time intervals. The determined concentration values of these values are presented in Table 3.

Table 3. Concentrations of isocyanate groups spent on analytical groups formation in samples of PIR foams

Exposure time, h.	Catalyst							
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
	$C_{\text{residualNCO}}$, mol/kg							
0.2	1.32	1.11	0.80	0.51	0.77	0.61	0.61	0.67
24.0	0.62	0.45	0.45	0.38	0.39	0.42	0.35	0.24
	$C_{\text{NCO} \rightarrow \text{carbodiimides}}$, mol/kg							
0.2	0.40	0.40	0.58	0.60	0.68	0.76	0.70	0.78
24.0	0.40	0.40	0.58	0.60	0.68	0.76	0.70	0.78
	$C_{\text{NCO} \rightarrow \text{isocyanurates}}$, mol/kg							
0.2	0.52	0.73	1.04	1.01	1.09	1.27	1.19	1.34
24.0	0.54	0.76	1.07	1.05	1.13	1.31	1.23	1.38
	$C_{\text{NCO} \rightarrow \text{allophanate}}$, mol/kg							
0.2	0.89	0.76	0.69	0.68	0.74	0.65	0.67	0.58
24.0	0.87	0.73	0.65	0.65	0.70	0.63	0.64	0.56

Therefore, during the curing of foams, the concentration of isocyanate spent on carbon diimide bonds formation was expected to remain unchanged; the proportion of groups



transformed into the isocyanurate form gradually increased. Isocyanate accumulated in an unreacted state and in the form of allophanate bonds was gradually consumed during the analysed time. To a certain extent, this consumption is due to the formation of new isocyanurate bonds. Indeed, the most of these groups interacted with air moisture with the subsequent formation of urea bonds.

Table 4 shows the dependence of compressive strength and column height of PIR foam on the type of used catalyst.

Table 4. Dependence of PIR foam properties on the type of trimerisation catalyst

Catalyst	h, cm	γ , kg/m ³	σ , kPa	$\sigma_{rel.}$, kPa \times m ⁶ /kg ²
I	97.0	63.7	394.2	0.097
II	128.3	54.8	347.6	0.116
III	129.6	45.0	266.8	0.132
IV	130.8	50.8	354.0	0.137
V	137.6	48.3	318.6	0.137
VI	143.8	48.2	324.9	0.140
VII	130.9	45.9	307.8	0.146
VIII	131.5	46.3	337.4	0.157

However, the apparent density, rise height of the obtained foams, and their compressive strength change significantly during the transition from one trimerisation catalyst to another. Apparently, the observed difference is a consequence of essentially different catalytic activity of the analysed substances in terms of proceeding chemical processes.

Hence, by comparing the values of strength characteristics of the obtained foams (Table 4) and concentrations of the considered groups (Table 3), the dependences of change in the foam strength characteristics on their chemical composition were plotted (Fig. 5).

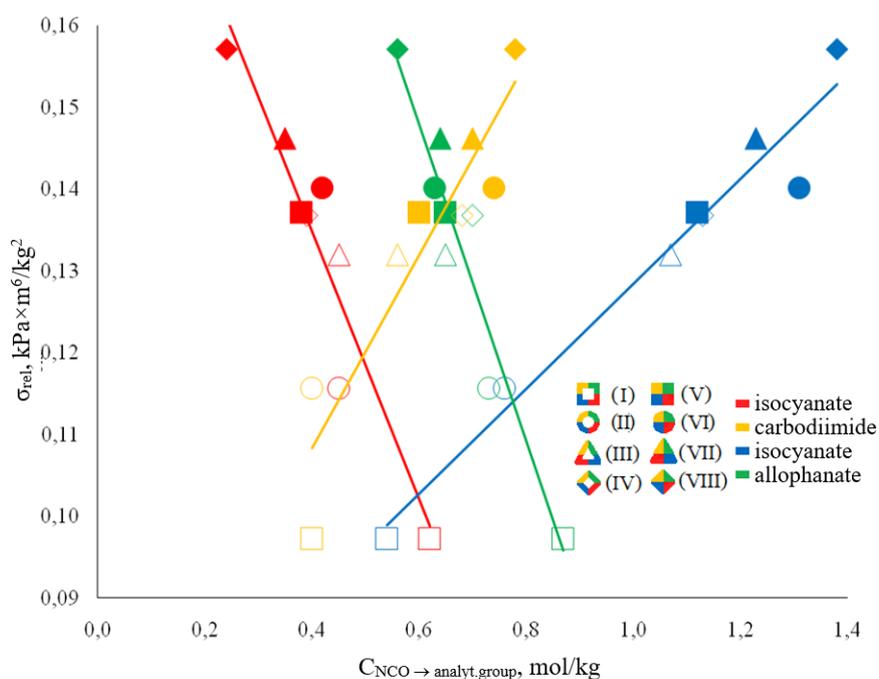


Fig. 5. Dependences of change in strength characteristics on chemical composition of PIR foams 24 hours after components mixing



Based on the data presented in Fig. 5, patterns of chemical composition influence on foam strength characteristics are observed. The relative compressive strength of the foam increases with an increase in the degree of isocyanate and carbodiimide crosslinking; this parameter decreases with an increase of free isocyanate and unstable allophanate bonds. These conclusions are partially consistent with the results of Modesti *et al.* [30]. In accordance to it, an increase of isocyanurate in the foam causes its strength characteristics improvement. However, increased isocyanurate causes foam fragility observing for pure polyisocyanurate foams. Therefore, it is necessary to maintain a balance of urethane, isocyanurate, and basic secondary groups in the composition to ensure it optimal strength characteristics.

In accordance with formula (1), the conversion values of isocyanate to isocyanurate were calculated for the analyzed samples. The data are presented in Table 5.

Table 3. Conversion of isocyanate to isocyanurate with the considered trimerization catalysts

Catalyst	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Conversion rate, %	22.2	32.5	38.9	39.2	39.0	42.0	42.1	48.3

Hence, the most effective in terms of catalysis of the trimerisation process are organic salts of alkali metals and quaternary ammonium bases. It agrees with the conclusion of Jianping *et al.* [33]. The most appropriate catalyst contributed to an increase in the conversion of isocyanate to isocyanurate were potassium 2-ethylhexanoate, potassium acetate, and 2,2-dimethylpropionate-N,N,N,-trimethylmethanamine, respectively. It corresponds to the conclusions made by Lovenich *et al.* [32]. Therefore, catalysts based on alkali metal salts made the trimerisation process more effective than salts of quaternary ammonium bases. It corresponds to the results of Dick *et al.* [34] and Clift *et al.* [35].

Conclusions and recommendations

The research proposes a technique for the quantitative analysis of isocyanate groups spent in the synthesis of PIR foams on the formation of isocyanate, allophanate and carbodiimide groups. With increasing isocyanate index of PIR foams the maximum possible conversion of isocyanate into isocyanurate decreases due to very active occurrence of hindering secondary chemical processes. The influence of various isocyanate trimerisation catalysts on the strength characteristics of the obtained foams and the completeness of the formation of isocyanurate, allophanate and carbodiimide is analysed. The compressive strength of PIR foams grows with increasing degree of isocyanurate and carbodiimide cross-linking and decreases with increasing content of allophanate and residual isocyanate groups. Hence, the highest conversion of isocyanate to isocyanurate can be achieved using 2,2-dimethylpropionate-N,N,N,-trimethylmethanamine, acetate and 2-ethylhexanoate of potassium as a catalyst for isocyanate trimerisation.

References

1. **Das A., Mahanwar P.** A brief discussion on advances in polyurethane applications // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2020. Vol. 3. Issue 3. pp. 93-101. DOI: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542504820300269> (accessed 10.06.2024).



2. **Stirna U., Beverte I., Yakushin V., Cabulis U.** Mechanical properties of rigid polyurethane foams at room and cryogenic temperatures // *Journal of Cellular Plastics*. 2011. Vol. 47. Issue 4. pp. 337-355. DOI: 10.1177/0021955X11398381. Available at: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X11398381> (accessed 10.06.2024).
3. **Kim S. H., Kim B. K., Lim H.** Effect of isocyanate index on the properties of rigid polyurethane foams blown by HFC 365mfc // *Macromolecular Research*. 2008. Vol. 16. Issue 5. pp. 467-472. DOI: 10.1007/BF03218546. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03218546> (accessed 10.06.2024).
4. **Simon D., Borreguero A. M., de Lucas A., Rodriguez J. F.** Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability // *Waste Management*. 2018. Vol. 76. pp. 147-171. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.03.041. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X18301831> (accessed 10.06.2024).
5. **Zhang X. B., Yao L., Qiu L. M., Gan Z. H., Yang R. P., Ma X. J., Liu Z. H.** Experimental study on cryogenic moisture uptake in polyurethane foam insulation material // *Cryogenics*. 2004. Vol. 52. Issue 12. pp. 810-815. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2012.10.001. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011227512001981> (accessed 10.06.2024).
6. **Lee J.-R., Dhatal D.** Review of flaws and damages in space launch vehicle: structures // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2013. Vol. 24. Issue 1. pp. 4-20. DOI: 10.1177/1045389X12458041. Available at: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/1045389X12458041> (accessed 10.06.2024).
7. **Berardi U., Madzarevic J.** Microstructural analysis and blowing agent concentration in aged polyurethane and polyisocyanurate foams // *Applied Thermal Engineering*. 2020. Vol. 164. 114440. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2019.114440. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359431119330455> (accessed 10.06.2024).
8. **Qian X., Liu Q., Zhang L., Li H., Liu J., Yan S.** Synthesis of reactive DOPO-based flame retardant and its application in rigid polyisocyanurate-polyurethane foam // *Polymer Degradation and Stability*. 2022. Vol. 197. 109852. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109852. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141391022000386> (accessed 10.06.2024).
9. **Ball G. W., Haggis G.A., Hurd R., Wood J. F.** A New Heat Resistant Rigid Foam // *Journal of Cellular Plastics*. 1968. Vol. 4. Issue 7. pp. 248-261. DOI: 10.1177/0021955X6800400703. Available at: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X6800400703?icid=int.sj-abstract.similar-articles.3> (accessed 10.06.2024).
10. **Modesti M., Lorenzetti A.** Flame retardancy of polyisocyanurate-polyurethane foams: use of different charring agents // *Polymer Degradation and Stability*. 2002. Vol. 78. Issue 2. pp. 341-347. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00184-2. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141391002001842> (accessed 10.06.2024).
11. **Tsarfin M. Ya.** Kataliticheskie sistemy na osnove alkogolyatov i karboksilatov chetvertichnogo ammonievogo osnovaniya dlya polucheniya izocianuratsoderzhashchih penoplastov [Catalytic systems based on alcoholates and carboxylates of quaternary ammonium base for the production of isocyanate-containing foams. Diss.] : dis. ... kand. him. nauk. Vladimir. 1990. 188 p. (in Russian).
12. **Kresta J. E., Hsieh K. H.** The Co-Catalytic Effect of Carbamate Groups in Cyclotrimerization of Isocyanates // *Die Makromolekulare Chemie*. 1978. Vol. 179. Issue 11. pp. 2779-2782. DOI: 10.1002/macp.1978.021791120. Available at: URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.1979.021800429> (accessed 10.06.2024).
13. **Zhitinkina A.K., Shibanova N.A., Tarakanov O.G.** Kinetics and Mechanism of the Catalytic Cyclotrimerisation and Polycyclotrimerisation of Isocyanates // *Russian Chemical Review*. 1985. Vol. 54 Issue 11. pp. 1104-1125. DOI: 10.1070/RC1985v054n11ABEH003160. Available at: <https://doi.org/10.1070/rc1985v054n11abeh003160> (accessed 10.06.2024).
14. **Farkas A., Mills G. A.** Catalytic Effects in Isocyanate Reactions // *Advances in Catalysis*. 1962. Vol. 13. pp. 393-446. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60290-4. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360056408602904> (accessed 10.06.2024).
15. **Dabi S., Zilkha A.** Synergistic effect in the trimerization of isocyanates by organometallic catalysts // *European Polymer Journal*. 1980. Vol. 16. Issue 9. pp. 827-829. DOI: 10.1016/0014-3057(80)90111-1. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0014305780901111> (accessed 10.06.2024).



16. **Bechara I.** Some Aspects of Innovative Catalysis of the Isocyanate Trimerization Reaction – Polyisocyanurate Foam Formation and Properties // *Journal of Cellular Plastics*. 1979. Vol. 15. Issue 2. pp. 102-113. DOI: 10.1177/0021955X7901500205. Available at: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X7901500205> (accessed 10.06.2024).
17. **Wakeshima I., Suzuki H., Kijima I.** The Cyclic Trimerization of Isocyanates by Organic Tin (II) Compounds Containing Sn-O-C Bonds // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1975. Vol. 48. Issue 3. pp. 1069-1070. DOI: 10.1246/bcsj.48.1069. Available at: <https://academic.oup.com/bcsj/article-abstract/48/3/1069/7354657> (accessed 10.06.2024).
18. **Tiger R. P., Badayeva I. G., Bondarenko S. P., Entelis S. G.** Kinetics and mechanism of cyclic trimerization of isocyanates using a tertiary amine-alkylene oxide catalytic system // *Polymer Science U.S.S.R.* 1977. Vol. 19. Issue 2. pp. 484-495. DOI: 10.1016/0032-3950(77)90098-3. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0032395077900983> (accessed 10.06.2024).
19. **Reymore H. E., Carleton P. S., Kolakowski R. A., Sayigh A.** Isocyanurate Foams: Chemistry, Properties and Processing // *Journal of Cellular Plastics*. 1975. Vol. 11. Issue 6. pp. 328-344. DOI: 10.1177/0021955X7501100608. Available at: <https://www.semanticscholar.org/paper/Isocyanu-rate-Foams%3A-Chemistry%2C-Properties-and-Reymore-Carleton/1e5214dc5fdb9732d067e204e0eb05cb7bdc65f3> (accessed 10.06.2024).
20. **Guo Y., Muuronen M., Deglmann P., Lucas F., Sijbesma R. P., Tomovic Z.** Role of Acetate Anions in the Catalytic Formation of Isocyanurates from Aromatic Isocyanates // *Journal of Organic Chemistry*. 2021. Vol. 86. Issue 8. pp. 5651-5659. DOI: 10.1021/acs.joc.1c00119. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.joc.1c00119> (accessed 10.06.2024).
21. **Al Nabulsi A., Cozzula D., Hagen T., Leitner W., Muller T. E.** Isocyanurate formation during rigid polyurethane foam assembly: a mechanistic study based on in-situ IR and NMR spectroscopy // *Polymer Chemistry*. 2018. Vol. 9. Issue 39. pp. 4891-4899. DOI: 10.1039/C8PY00637G. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/py/c8py00637g> (accessed 10.06.2024).
22. **Gibb J. N., Goodman J. M.** The formation of high-purity isocyanurate through proazaphosphatrane-catalysed isocyanate cyclo-trimerisation: computational insights // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2013. Vol. 11. Issue 1. pp. 90-97. DOI: 10.1039/C2OB26547H. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ob/c2ob26547h> (accessed 10.06.2024).
23. **Shashoua V. E., Sweeny W., Tietz R. F.** The Homopolymerization of Monoisocyanates // *Journal of the American Chemical Society*. 1960. Vol. 82. Issue 4. pp. 866-873. DOI: 10.1021/JA01489A026. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01489a026> (accessed 10.06.2024).
24. **Zharkov V. V., Vlasov R. R.** A Quantitative Study of the Allophanate Formation Reaction in PIR Foams by FT-IR Spectroscopy // *Journal of Cellular Plastics*. 2022. Vol. 58. Issue 6. pp. 877-891. DOI: 10.1177/0021955X221141544. Available at: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0021955X221141544> (accessed 10.06.2024).
25. **Vlasov R. R., Ryabov S. A.** Razrabotka metodiki kolichestvennogo opredeleniya osnovnyh vtorichnyh svyazey v poliuretan-poliizocianuratnyh penoplastah [Development of a methodology for the quantitative determination of the main secondary bonds in polyurethane-polyisocyanurate foams] // XXIV Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya studentov i molodyh uchenykh «Himiya i himicheskaya tekhnologiya v XXI veke» [XXIV International Scientific and Practical Conference of Students and young Scientists "Chemistry and chemical technology in the XXI century"]. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. 2023. Volume 1. pp. 378-379. (in Russian).
26. **Buist J. M., H. Gudgeon.** Advances in Polyurethane Technology. London: Maclaren and Sons LTD, 1968. 311 p.
27. **Von Merten R. Lauerer D., Braun G., Dahm M.** Über den Aufbau von Polyurethan-Kunststoffen. II. Die Struktur von Polyurethan-Schaumstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur, der Zeit und der Rezeptur; IR-spektroskopische Nachweisgrenzen für Urethan- und Harnstoffgruppen in Polymeren // *Die Makromolekulare Chemie*. 1967. Vol. 101. Issue 1. pp. 337-366.
28. **Campbell T. W., Monagle J. J., Foldi V. S.** Carbodiimides. I. Conversion of Isocyanates to Carbodiimides with Phospholine Oxide Catalyst // *Journal of the American Chemical Society*. 1962. Vol. 84. Issue 19. pp. 3673-3677. DOI: 10.1021/ja00878a015. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja00878a015> (accessed 10.06.2024).



29. **Bhattacharjee D., Engineer R.** An Improved Technique for the Determination of Isocyanurate and Isocyanate Conversion by Photoacoustic FTIR // *Journal of Cellular Plastics*. 1996. V. 32. Issue 3. pp. 260-273. DOI: 10.1177/0021955X9603200304. Available at: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X9603200304> (accessed 10.06.2024).
30. **Modesti M.** Lorenzetti A. An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanurate-polyurethane foams // *European Polymer Journal*. 2001. Vol. 37. Issue 5. pp. 949-954. DOI: 10.1016/S0014-3057(00)00209-3. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014305700002093> (accessed 10.06.2024).
31. **Raffel B., Lovenich C. J.** High Throughput Screening of Rigid Polyisocyanurate Foam Formulations: Quantitative Characterization of Isocyanurate Yield via the Adiabatic Temperature Method // *Journal of Cellular Plastics*. 2006. Vol. 42. Issue 1. pp. 17-47. DOI: 10.1177/0021955X06060943. Available at: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X06060943> (accessed 10.06.2024).
32. **Lovenich C. J., Raffel B.** A Quantitative Investigation of the Effect of the Recipe on the Trimer-yield in Polyisocyanurate Foams // *Journal of Cellular Plastics*. 2006. Vol. 42. Issue 4. pp. 289-305. DOI: 10.1177/0021955X06063515. Available at: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X06063515> (accessed 10.06.2024).
33. **Li J. P., Ren F. J., Li L. H., Yan Y.** Study on the Capability of Trimerization Catalyst in PIR-PU Foam // *Plastic Additives*. 2014. Issue 6. pp. 49-53.
34. **Dick C., Dominguez-Rosado E., Eling B., Liggat J. J., Lindsay C. I., Martin S. C., Mohammed M. H., Seeley G., Snape S. E.** The flammability of urethane-modified polyisocyanurates and its relationship to thermal degradation chemistry // *Polymer*. 2001. Vol. 42. pp. 913-923. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00470-5. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386100004705> (accessed 10.06.2024).
35. **Clift S. M., Grimminger J., Muha K.** New Polyisocyanurate Catalysts for Rigid Polyurethane Foams // *Proceedings of SPI 35th Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference*. Boston. 1994. pp. 1-22.

Received 29.05.2024

Approved 11.06.2024

Accepted 02.07.2024



Scientific article

UDC 667.6

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-104-110

PRODUCTION OF IRON-OXIDE PIGMENTS USING METALLURGICAL WASTES

A. N. Kolosova¹, Y. V. Kudryavtsev², A. E. Tereshko²

Anastasia Nikolayevna Kolosova; Yaroslav Vladimirovich Kudryavtsev; Anastasia Evgenyevna Tereshko,
Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

¹OOO 'EcoCentre', Yaroslavl, Russia

²Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, lyapisnуска@yandex.ru

Keywords:
pigment, iron oxide, waste,
pigment properties

Abstract. To produce paints and varnish coatings, there is an opportunity to use a waste of metallurgical production of Yakovlevsky mining and processing complex, Cherepovets, Russia. This waste contains iron oxide as iron oxide pigment. It could be used as an analogue to iron oxide pigment already existing on the market. The authors studied the pigment properties of the waste and the opportunity of using it as a raw material for the synthesis of red iron oxide pigment. The article gives recommendations on the use of the obtained product and shows the opportunity of its application for paint and varnish coatings.

For citation:

Kolosova A. N., Kudryavtsev Y. V., Tereshko A. E. Production of iron oxide pigments using metallurgical wastes, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, Vol. 5(3), pp. 104-110 [online]. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>

Introduction

Nowadays, mining-and-processing and metallurgical plants produce a large amount of waste containing iron. Such enterprises face the acute problem of their waste utilisation. One way to recycle iron-containing wastes is to produce iron oxide pigments [1]. They have good pigment properties, such as covering and oil capacity, light, and weather resistance.

Due to the shortage of metallic iron, it became necessary to search for alternative ways of obtaining raw materials for iron oxide pigments production. Waste of metallurgical production containing iron oxide as a source of raw materials can be recommended for pigments production. Many papers are interested in obtaining and developing of technological process for iron oxide pigment production of [2-17].

Therefore, the search of simple technological method of obtaining iron oxide pigments from industrial waste is very relevant one.



Objects of the research

To obtain iron-oxide pigments, we used red-coloured iron ore, a waste containing iron oxide, produced by the Yakovlevskiy mining and processing complex (Yakovlevsky GOK), Cherepovets, Russia as a raw material. We used red iron oxide pigment (TU2322-166-05011907-98) as a sample for comparison of pigment properties.

The authors investigated the elemental composition of iron-bearing ore by X-ray fluorescence analysis (see Table 1). Table 1 shows that the iron ore contains a fair amount of iron, which is most likely in oxide form. Consequently, such ore can be used to produce iron oxide pigments.

Table 1. The elemental composition of iron ore

Composition of elements, wt. %			
Fe	Al	P	V
41.376	0.022	0.156	0.022

Study results

We investigated the pigment properties of the ore and assessed its dispersibility to determine ore using as a pigment. Table 2 presents the results of ore pigment properties studies.

Table 2. Studies on the properties of red-coloured iron ore

Indicator	Value
Particle size, μm	2.0
Iron content, %	75.55
Oil capacity, g/100g	10.3
Coverage, g/m^2	55.5
Water-soluble salt content, %	1.30
pH of the aqueous suspension	7.46
Colouring capacity, %	0.06
Colour characteristics (colour coordinates in the CIEL*a*b* system)	L*=14.60 a*=21.28 b*=46.88

Indeed, red coloured iron ore has a very good oil capacity value. It can provide a high critical volume concentration of pigment in a composite material or coating. The covering values correspond to iron oxide pigments of low-quality level. The water-soluble salt content and pH of the iron ore aqueous extract meet the requirements for pigments. However, the water-soluble salt content should be reduced by washing. Moreover, colouring power is very low – 0.06 %. The unsatisfactory value of colouring power for (Yakovlevsky GOK), Cherepovets, Russia ore is due to both insufficient dispersibility and lower purity of tone. According to defined colour coordinates, its iron oxide ore does not meet the colour requirements of red iron oxide pigment.

Fig. 1 shows a micrograph of an iron ore. Microscopy results show the presence of white flecks. They can severely limit the use of this product as a pigment, as such impurities are most often due to the presence of difficult-to-disperse quartz.

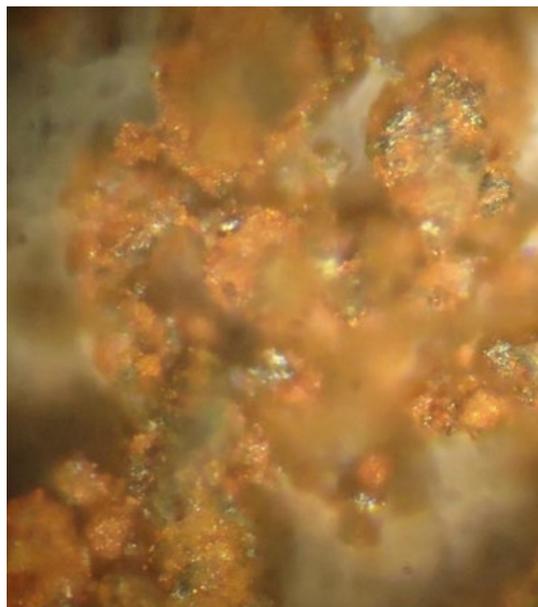


Fig. 1. Microphotograph of Yakovlevsky GOK), Cherepovets, Russia iron ore (reflected polarised light, coaxial illumination, magnification 800x).

Therefore, due to low intensity and unsatisfactory pigment properties, iron-oxide ore of Yakovlevsky GOK), Cherepovets, Russia production cannot be used for iron-oxide pigments production.

One way to utilise iron oxide waste is to obtain it by processing a product containing an iron oxide pigment with transparent properties. The most common method of obtaining iron oxide pigments is the calcination of iron-containing raw materials. Therefore, we investigated the possibility of obtaining products with pigment properties by calcination of ore samples.

We synthesised pigments of iron ore of red colour by calcination in a muffle furnace at temperatures 300-1000 °C. Table 3 shows the temperature dependence of calcination products properties. Full colour and split colour plots of the synthesis products are shown on Figures 2-7.

Table 3. Studies of pigment properties of synthesis products

Indicator	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	800 °C	1000 °C
Average particle size, μm	2.9	3.80	2.8	4.40	4.1	7.1
Most probable particle size, μm	1.47	1.88	1.38	2.20	2.04	3.54
Iron content, %	59.83	66.11	33.0	64.35	36.0	25.0
Oil capacity, g/100g	51	16.5	12	11.5	12	11
Coverage, g/m ²	15.66	23.33	30	26.07	30	28
Water-soluble salt content, %	0.017	2.5	2.4	2.35	2.08	2.56
pH of the aqueous suspension	7.50	6.89	6.85	6.728	6.92	7.23
Colour characteristics (colour coordinates in the CIEL*a*b* system)	L*=34.07 a*=13.08 b*=6.98 c=14.83 H=61.91 ⁰	L*=30.56 a*=10.31 b*=6.40 c=12.13 H=58.17 ⁰	L*=29.48 a*=10.81 b*=5.37 c=12.07 H=63.58 ⁰	L*=31.42 a*=10.54 b*=7.05 c=12.68 H=56.22 ⁰	L*=32.33 a*=14.79 b*=6.44 c=15.86 H=66.47 ⁰	L*=27.2 a*=11.27 b*=4.12 c=11.99 H=69.92 ⁰
Colouring capacity, %	20	76	72	68	56	24

The synthesis products have more saturated red and brown colours and good intensity as can be seen in Figs. 2-7 and in Table 3.



Fig. 2. Paintings of the synthesis product at 300 °C in full colour (left) and in brightening (right).



Fig. 3. Paintings of the synthesis product at 400 °C in full colour (left) and in brightening (right).



Fig. 4. Paintings of the synthesis product at 500 °C in full colour (left) and in brightening (right).



Fig. 5. Paintings of the synthesis product at 600 °C in full colour (left) and in brightening (right).



Fig. 6. Paintings of the synthesis product at 800 °C in full colour (left) and in brightening (right).



Fig. 7. Paintings of the synthesis product at 1000 °C in full colour (left) and in brightening (right).

Products treated at temperature 300-1000 °C have similar pigment characteristics. They have a lower covering power and higher oil content at the maximum calcination temperature compared to the sample without calcination. This can be explained by the larger particle size. The sample obtained at 400 °C is the closest to the standard and LRC without calcination. Indeed, calcination can increase pigments colouring and covering power and reduce their oil content. The product obtained by calcination at 400 °C shows better pigment properties. Increasing the calcination temperature above 600 °C is not effective; the products obtained at a higher temperature do not improve their pigment properties.

Conclusion

The research has shown the opportunity of using iron-containing waste containing metallurgical waste as a raw material for the synthesis of iron oxide pigments by calcination.

We have studied the properties of ore calcination products at different temperatures. According to the study, the obtained pigments have good colouring ability and pigment covering, low oil content. The best pigment properties are obtained by calcination at 400 °C. Further increase of calcination temperature is not effective and does not cause the improvement of pigment properties.

The iron oxide pigments obtained during the studies can be recommended for approbation as pigments for colouring cement, paving tiles, paint and varnish materials, colouring paper, etc.



References

1. **Ermilov, P. I.** Pigmenty i pigmentirovannyye lakokrasochnyye materialy : [uchebnoe posobie dlya vuzov po special'nosti «Himicheskaya tekhnologiya lakov, krasok i lakokrasochnyyh pokrytij»] [Pigments and pigmented paint and varnish materials : [textbook for universities in the speciality 'Chemical technology of varnishes, paints and paint and varnish coatings']] / P.I. Ermilov, E.A. Indeikin, I.A. Tolmachev. - Leningrad : Khimiya [Chemistry] : Leningrad department, 1987. - 198 p. (In Russian).
2. **Guixiang, P., Jinhua, L., Hui, S., Feng, C., Zenglin, Z., Jianmin, Z., Minhong X., Yuhua G.** (2017) Synthesis method of zinc phosphate-coated heat-resistant iron oxide yellow pigment, 107011702 CN.
3. **Shuilong, Z.** (2020) Preparation method of iron oxide red-bentonite composite pigment with high covering power. 111909542 CN.
4. **Jinhua, L., Zenglin, Z., Hui, S., Yajuan, N.** (2015) Method for preparing high-purity gamma-Fe₂O₃ iron oxide red pigment. 105110382 CN.
5. **Czaplik, W., Kiskiewicz, J., Spiegelhauer, S.** (2018) Red iron oxide pigments with improved color parameters, 2701032 RU (in Russian).
6. **Dobrovolsky, I. P., Kapkaev, Y. Sh., Barkhatov, V. I., Kostyunin, S. V., Kostyunina, I. L., Abyzov, V. A.** (2017) Method for obtaining magnesium sulfate and iron oxide pigments using industrial waste 2634017 RU.
7. **Larin, V. K., Bikbaev, L. Sh., Bibik, E.** (2018) Method for obtaining iron oxide pigments, 2656047 RU (in Russian).
8. **Chichvarin, A. V., Smirnov, V. P., Kantarchan, M. V.** (2019) Method of obtaining mineral iron-containing pigments and fillers 2683100. (in Russian).
9. **Czaplik, V., Ketteler, G., Kiskiewicz, J.** (2019) Preparation of red iron oxide pigment. 2697459 RU (in Russian).
10. **Kapkaev Yu. Sh., Dobrovolsky I. P., Barkhatov V. I., Golovachev I. V.** (2021) Method for obtaining iron- and manganese-containing pigments produced by industrial waste. 2756464 RU (in Russian).
11. **Lukashevich O. D., Usova N. T., Kutugin V. A., Toporkov N. E.** (2012) Installation for obtaining iron oxide pigment using sludge of water treatment station. 114683 RU (in Russian).
12. **Bashlykova T. V., Ashirbaeva E. A.** (2017) Method of deep utilisation of iron-containing waste. 2623928 RU (in Russian).
13. **Kudryavtsev, Y. V., Kolosova, A. N., Tereshko, A. E.** Poluchenie zhelezooksidnykh pigmentov iz othodov metallurgicheskogo proizvodstva [Obtaining iron oxide pigments of waste metallurgical production] // Sem'desyat chetvertaya vserossiyskaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya studentov, magistrantov i aspirantov vysshih uchebnykh zavedenij s mezhdunarodnym uchastiem : sbornik materialov konferencii [Seventy-fourth All-Russian Scientific and Technical Conference of students, undergraduates and graduate students of higher educational institutions with international participation : conference proceedings], Yaroslavl, 21 April 2021. Vol. 74. Part 1. - Yaroslavl: Yaroslavl State Technical University, 2021. - Pp. 181-182 (in Russian).
14. **Kolosova, A. N., Tereshko, A. E.** Novyye vidy syr'ya dlya sinteza zhelezooksidnykh pigmentov [New types of raw materials for the synthesis of iron oxide pigments] // Sem'desyat pyataya vserossiyskaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya studentov, magistrantov i aspirantov s mezhdunarodnym uchastiem : Sbornik materialov konferencii [Seventy-fifth All-Russian Scientific and Technical Conference of students, undergraduates and postgraduates with international participation : Proceedings of the conference]. In 3 parts, Yaroslavl, 20-21 April 2022. Vol. 75. - Yaroslavl: Yaroslavl State Technical University, 2022. - Pp. 180-182 (in Russian).
15. **Kolosova, A. N., Kudryavtsev, Ya. V., Tereshko, A. E.** Pokrytie na osnove krasnogo zhelezooksidnogo pigmenta, sintezirovannogo iz othodov metallurgicheskogo proizvodstva [Coating based on red iron oxide pigment synthesised using metallurgical waste] // Sem'desyat shestaya Vserossiyskaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya studentov, magistrantov i aspirantov s mezhdunarodnym uchastiem : Sbornik materialov konferencii [Seventy-sixth All-Russian Scientific and Technical Conference of students, undergraduates and postgraduates with international participation : Proceedings of the conference]. In 3 parts, Yaroslavl, 19-20 April 2023. Vol. 76. - Yaroslavl: Yaroslavl State Technical University, 2023. - Pp. 183-185 (in Russian).
16. **Kolosova, A. N., Tereshko, A. E.** Poluchenie zhelezooksidnykh pigmentov prokalochnym sposobom iz othodov metallurgicheskoy promyshlennosti [Preparation of iron oxide pigments by rolling method using



- metallurgical industry wastes]. // Sem'desyat sed'maya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya studentov, magistrów i aspirantov s mezhdunarodnym uchastiem : Sbornik materialov konferencii [Seventy-seventh scientific and technical conference of students, masters and postgraduates with international participation : Proceedings of the conference]. In 3 parts, Yaroslavl, 17-18 April 2024, Vol. 77. - Yaroslavl: Izd-vo YSTU, 2024. - Pp. 231-233 (in Russian).
17. **Kudryavtsev, Y. V., Kolosova, A. N., Tereshko, A. E.** Ispol'zovanie zhelezosoderzhashchih othodov metallurgicheskikh proizvodstv dlya polucheniya zhelezooksidnykh pigmentov [Use of iron-containing wastes of metallurgical industries for the production of iron oxide pigments] // Problemy nauki. Himiya, himicheskaya tekhnologiya i ekologiya : Sbornik materialov Vserossijskoj nauchno-tekhnicheskoj konferencii [Problems of Science. Chemistry, Chemical Technology and Ecology : Proceedings of the All-Russian Scientific and Technical Conference], Novomoskovsk, 31 October - 02 November 2022. - Tula: Aquarius, 2022. - Pp. 285-289 (in Russian).

Received 28.05.2024

Approved 19.06.2024

Accepted 02.07.2024



Scientific article

UDC 543.421

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-111-119

ASSESSMENT OF SOILS FOR HEAVY METAL BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (Zn, Pb, Cd, Cu)

A. I. Kostoeva, A. Y. Yevloeva, A. G. Aktalieva

Ashura Ibragimovna Kostoeva, Senior Lecturer; **Aza Yakubovna Yevloeva**, Senior Lecturer; **Aina Garunovna Aktalieva**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Department of Chemistry, Ingush State University, Magas, Russia. ashura.kostoeva@mail.ru; azaevlo@gmail.com; ajnaaktalieva889@gmail.com

Keywords:
heavy metals, soil pollution,
MPC, APC, atomic
absorption spectrometer,
methodology, studies

Abstract. The authors studied the sources of soil contamination with heavy metals and their impact on the environment and human health. The research analysed the content of acid-soluble forms of heavy metals in soils on the territory of Sunzha, the Republic of Ingushetia, The Russian Federation near 589 km of the Federal Highway 'Kavkaz'. According to the results, authors determined the extent of heavy metal contamination in the locations under study.

For citation:

Kostoeva A.I., Evloeva A.Y., Aktalieva A.G. Assessment of soils for heavy metals by atomic absorption spectrometry (Zn, Pb, Cd, Cu), *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, Vol. 5(3), pp. 111-119 [online]. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>

Introduction

Nowadays, the most important source of environmental pollution are heavy metal ions. They contained in industrial wastewater of various industries enterprises, including chemical, petrochemical, mining, etc. The heavy metals are accumulated in the environment. Moreover, they are not decomposed by microorganisms as organic substances are. High content of heavy metals in ecosystems (plants, water bodies, soil, etc.) provides their accumulation in drinking water, food raw materials, etc. As a result, entering the human body they cause serious harm to health [1-2].

The toxic effect of heavy metals is non-specific. They are able to combine with proteins, nucleotides, coenzymes, phospholipids, i.e. practically with all types of substances involved in cell metabolism [3].

One of the strongest and most widespread chemical pollution is heavy metal pollution. Heavy metals include more than 40 chemical elements of the periodic system of D. I. Mendeleev; their atomic mass is more than 50 atomic units. This group of elements is actively involved in biological processes being part of many enzymes and largely coincides with the concept of 'microelements'.

Heavy metals are released into the environment during the vehicular traffic and the abrasion of road surfaces. It ensures releasing of dissipated lead, cadmium, zinc, iron, and other



metals deposited in the roadside area into the atmosphere. These dissipated elements concerns with harmful emissions provided by motor vehicle engines

The composition of exhaust gases includes carbon monoxide, nitrogen and sulphur oxides, hydrocarbons, heavy metal compounds, etc. These substances are involved in the metabolic cycle of plants, animals and humans [4]. Moreover, these chemicals substances are extremely toxic for living organisms.

Heavy metals are the second most dangerous pollutants. Only pesticides, carbon dioxide and sulphur dioxide are followed by them. However, heavy metals could become potentially more hazardous than nuclear power plant waste and solid waste. The high level of industrial production is a reason of heavy metal pollution. Due to imperfect treatment systems, heavy metals are released into the environment, including soil polluting and poisoning.

Nowadays, both official and unofficial established standards are used in Russia to assess heavy metal contamination of soils. Their main purpose is to prevent excessive amounts of anthropogenically accumulated solid metals in soil from penetrating the human body and neutralise their negative impact. Heavy metals negatively affect plants, soil water, and soil itself. Soil microorganisms are particularly susceptible to the impact of heavy elements; deterioration of phosphate regime and loss of humus may also occur [5-7].

The study of soil mantle for heavy metal content is of great practical importance. As heavy metals can be of a negative nature, it is necessary consider their content in terms of the Maximum Permissible Concentration (MPC). Therefore, research results may become the basis for monitoring and integrated soil mantle assessment. Moreover, they may also provide a basis for a work plan to reduce heavy metal concentrations.

The purpose of the study is to determine the impact of vehicle transport on the soil composition of arable land. Therefore, we selected a piece of land located in Sunzha, the Republic of Ingushetia, The Russian Federation near 589 km of the Federal Highway 'Kavkaz'. It is necessary to detect the content of heavy metal ions (Zn, Cd, Pb and Cu) in soil sample by atomic absorption spectroscopy.

Hence, there is a necessity to perform the following:

- 1) To study the operating principle of atomic absorption spectrometer with electrothermal atomisation 'KVANT.Z'.
- 2) To determine the concentration of each heavy metal (Zn, Pb, Cd, Cu) in soil samples taken at a distance of 5, 10 and 15 metres to the road.
- 3) To assess the degree of selected samples contamination.

Sources of soil contamination with heavy metals and their impact on the environment and human health

Pollution is divided into natural (caused by natural causes) and anthropogenic (caused by human activity) ones. The atmosphere, water, soil are the direct objects of pollution. Indirect objects of pollution are plants, animals, microorganisms, and humans [5-6].

Chemical pollution is an increase of chemical components in certain environment, penetration (introduction) of chemical substances into it in concentrations exceeding the norm or not peculiar to it. However, chemical pollution is one of the most frequently occurring types



of pollution produced by a variety of human economic activities. Chemical contaminant agents include a wide range of chemical compounds. According to the World Health Organisation (WHO), there are about 500,000 such compounds; about 40,000 are harmful substances and about 12,000 are toxic ones [4, 6].

Heavy metal pollution can affect the environment, but the serious environmental problem and the longest lasting effects of human activity is soil pollution. Accumulation of heavy metals in soil occurs as a result of mining, smelting of metal ores, industrial emissions, the use of pesticides, herbicides and fertilisers. Metals Cd, Cu, Pb, Zn and metalloids (e.g., As) are considered environmental pollutants due to their persistence, bioaccumulative nature, and serious harmful impact on human health and the environment [7].

The gross content of heavy metals in natural unpolluted soils is due to their concentration in the original parent rock. It is impacted by soil formation processes and characteristics such as organic matter content, environmental reaction, and granulometric composition. However, heavy metal levels are now altered by anthropogenic impacts. Soils within urban areas are exposed to chemical, biological, and radioactive contamination [8]. Particular attention in the assessment of soils chemical pollution is paid to contamination by heavy metals and organic toxicants. Moreover, heavy metals monitoring is compulsory in all environments.

MPC is main indicator characterising the impact of pollutants on the environment. In terms of ecology, MPC of a particular substance represent the upper limits of limiting environmental factors (in particular, chemical compounds). Indeed, the content does not exceed the permissible limits of the human ecological sphere.

Approximate permissible concentrations (APC) of heavy metals in soils with different physical and chemical properties (gross content, mg/kg) (supplement to No. 1 to the list of MPC and APC No. 6229-91) for the elements to be determined as follows: for soils close to neutral (loamy and clayey) **Zn** – 220 mg/kg; **Cd** – 2.0 mg/kg; **Pb** – 130 mg/kg; **Cu** – 132 mg/kg [18].

Lead, cadmium, iron, nickel, zinc, manganese, etc. enter the soil from motorways. Lead is the first element to be considered when assessing the impact of transport on soil composition. The widespread use of tetraethyl lead as an additive to petrol causes about 75 % of lead contained in it released in the form of aerosol during its combustion and dispersed in the air [8].

Lead. The most serious source of lead contamination of organisms' habitats is automobile engine exhaust. The anti-detonator tetramethyl – or tetraethyl lead – has been added to most petrols in amounts of about 80 mg/litre since 1923. When a vehicle is driven, between 25 and 75 per cent of this lead is released into the atmosphere. Lead is not a life-sustaining element. It is toxic and belongs to hazard class I. Its inorganic compounds disturb metabolism and enzyme inhibitors (similar to most heavy metals), block -SH groups of proteins, poisoning, damages of the nervous system, etc.

Cadmium and zinc. Cadmium, zinc, and copper are the most important metals in pollution studies because they are widely spread around the world and have toxic properties. Cadmium and zinc (as well as lead and mercury) are found mainly in sulphide sediments [5, 8, 9]. These elements are readily emitted into the oceans by atmospheric processes. Cadmium has a relatively high volatility; it easily penetrates into the atmosphere. Sources of atmospheric pollution by zinc are the same as cadmium. Zinc is the least toxic of all the heavy metals listed above. Cadmium is much more toxic than zinc. It and its compounds are classified as hazard



class I. It penetrates into the human body for a long period, blocks sulfhydryde groups of enzymes, disrupts iron and calcium metabolism and DNA synthesis. Inhalation of air for 8 hours at a cadmium concentration of 5 mg/m^3 can cause death [9, 18].

Copper. Copper is found in sulphide precipitates co-occurring with lead, cadmium, and zinc. It is present in small amounts in zinc concentrates and can be transported long distances with air and water. Absorption of large amounts of copper by humans causes Wilson's disease, with excess copper deposited in brain tissue, skin, liver, pancreas. Indeed, it can increase cell permeability, inhibits glutathione reductase, disturbs metabolism by interacting with -SH, NH_2 , and COOH- groups [8-9].

Experimental part

Atomic-absorption spectrometer 'KVANT-Z' was used for analysis of metal content in solutions of soil extracts. Atomic absorption spectrometer 'KVANT.Z' is designed for quantitative elemental analysis of liquid samples of different origin and composition. The principle of operation of the spectrometers is based on the method of electrothermal Atomic Absorption (AA) spectrometry [16]. The sample to be analysed is vaporised in a graphite tube furnace heated by an electric current. The free atoms of the element to be determined absorb the resonance radiation, with the maximum absorption occurring at the analytical resonance spectral line. It is usually used for AA measurements. The graphite furnace is placed in a longitudinal alternating magnetic field [13-14].

Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) allows ones to determine the gross content of Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Mn, Ti, biologically important trace elements (gross content and mobile forms) – Zn, Cu, Co, Ni, Cr, V, etc. in soils. This method can be used to determine exchangeable bases and absorption capacity, study the composition and number of water-soluble cations in soil [15]. Its main features are versatility and selectivity. Due to its high selectivity, the analyser allows ones to determine the content of a wide range of elements in samples of different composition – without or with minimal sample preparation. Worldwide AAS with Electrothermal Atomisation (ETA) and non-selective absorption corrector is a reference method for determination of low elemental contents in samples of complex composition. Control of the measurement process and processing of the obtained information is performed using a computer with the installed software.

Determination of Zn, Cd, Pb and Cu by atomic absorption spectrometry

The method of atomic absorption spectral analysis is based on the phenomenon of absorption of resonance radiation by free atoms of an element. For each element there are certain allowed states – energy levels. Consequently, there are certain emission and absorption wavelengths for each element [14].

The AA measurement uses resonance lines corresponding to transitions of atoms from unexcited to excited levels. Conversion of the sample to the atomic vapour state is performed in an analytical cell (graphite tube furnace) of an electrothermal atomiser; it is heated to element atomisation temperature to be determined according to a special temperature-time programme; it includes evaporation of the sample to a dry residue, its ashing and atomisation;



those accompanied by measurement of metal absorbance at its resonant spectral line emitted by an appropriate lamp with a hollow cathode [13, 17]. Table 1 shows the conditions of measurements on atomic absorption spectrophotometer with atomisation in graphite cuvette for Zn, Cd, Pb, and Cu.

Table 1. Conditions of analysis

Element	Wave length, nm	Slot width, nm	Ashing temperature, °C	Atomisation temperature, °C
Cd	228.8	0.2	800	1,400
Cu	324.8	0.7	1,200	2,400
Pb	283.3	0.2	1,300	2,200
Zn	213.9	0.2	700	1,600

The main stages of the study

1. Preparation of calibration solutions

We prepared operating calibration solutions in measuring flasks by serial dilution. We used nitric acid with a mass concentration of 0.1 mol/dm³ for dilution.

When preparing operating calibration solutions, we take the solution in the following volumes: Zn – 1.0 mg/dm³, Pb – 1.0 mg/dm³, Cu – 0.50 mg/dm³, Cd – 0.50 mg/dm³ in measuring flasks 100 cm³; mark them with nitric acid of mass concentration 0.1 mol/dm³; mix them thoroughly. Nitric acid with a concentration of 0.1 mol/dm³ is used as a reference solution for determining the calibration characteristic.

We added concentrated sulphuric acid to the measuring flasks with the rate of 0.5 cm³ per 10 cm³ of the calibration solution.

Preparation of operating calibration solutions for soil analysis is conducted in accordance with Table 2.

Table 2. Values of operating calibration solutions for soil analysis

Metal	Mass concentration of initial solution, mg/dm ³	Volume of selected reference solution, mm				
		Number of operating calibration solution				
		1	2	3	4	5
Copper, lead and zinc	2.0	20	50	100	200	400
Cadmium	0.5	4	10	20	40	80

We took the volumes of intermediate solutions of cadmium, copper, lead, and zinc with mass concentration of 2.0 and 0.5 mg/dm³ indicated in Table 3 using dosing devices of DPV-1 type with interchangeable tips. Then we put them into measuring flasks of appropriate capacities; marked them with background solution and mixed.

Next, we put a 2 g sample weight of the analysed sample into a glass beaker; added 10 cm³ of nitric acid with a molar concentration of 0.5 mol/dm³; stirred and heated the mixture at 90 °C. Then we filtered the sample through a paper filter into a 100 cm³ measuring flask; marked the solution to with bidistilled water.

2. Preparing the sample for analysis

We added a solution of the appropriate modifier (20 µg/cm³ Pd for cadmium, copper, and lead, and 100 µg/cm³ Mg for zinc) to a 2.0 cm³ Eppendorf tube, marked with a prepared blank



sample and stirred. We converted to the average metal content per filter. The values resulted are subtracted by analysing the solution samples.

3. Preparation of AAS with electrothermal atomisation

The AAS is prepared for operation to measure mass concentrations of metals in accordance with the AAS operating manual.

In accordance with the AAS programme, dosing of the sample into the graphite cuvette made by a doser of the DPV-1 type and the temperature-time heating programme of the AAS atomiser for measuring the mass concentration of metals were also selected [15, 16].

However, the programme automatically sets the required temperature and measurement time for each metal.

4. Establishment of calibration dependencies

Three measurements were made when atomising the calibration sample with zero concentration of metal ion (blank sample) and at least three measurements when atomising the calibration samples in ascending order of their concentrations.

Graduation dependences for each metal are calculated by the least squares method in the coordinates: metal concentration in $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ – analytical signal value in absorbance units using the AAS data processing programme.

5. Measurement procedure

To perform AAS measurements, the prepared solution is dosed into the graphite furnace and the mass concentration of each metal is measured according to the appropriate AAS programme. The measurement is repeated; the values of metal mass concentration are averaged, if the difference between them does not exceed the limit of repeatability.

Then the mass concentration of the element to be analysed; blank solutions is determined by the calibration characteristic according to the average value of the output signal.

The value of mass concentration of the element in solutions (C_{m1} , C_{m2} are parallel determinations and C_x) is indicated automatically when using software.

We calculated the average value of the mass fraction of the element for the two determinations (\bar{X}^{AAC}) by the formula:

$$\bar{X}^{AAC} = \frac{X^{AAC_1} + X^{AAC_2}}{2}, \quad (1)$$

and checked the acceptability of the results of parallel determinations by condition:

$$\frac{X^{AAC_1} - X^{AAC_2}}{\bar{X}^{AAC}} \cdot 100 \leq d, \quad (2)$$

where d is the standard (limit of repeatability of results of parallel determinations); $d = 30\%$ [16].

Results of the analysis

Tables 3 shows the numerical values of metal concentrations obtained during the analysis for soil samples taken at distances of 5, 10 and 15 metres to the road.

**Table 3.** Numerical values of concentrations of determined metals in soil samples

Numerical values of metal concentrations in a soil sample taken at a distance of 5 metres to the road			
Metal	Value of the blank sample	The closest values	Arithmetic average value
Cu	0.069	0.264±0.395	0.330
Pb	0.160	0.690±0.520	0.605
Cd	0.013	0.035±0.010	0.027
Zn	0.046	0.680±0.557	0.619

Numerical values of metal concentrations in a soil sample taken at a distance of 10 metres to the road			
Metal	Value of the blank sample	The closest values	Arithmetic average value
Cu	0.069	0.270±0.341	0.306
Pb	0.160	0.645±0.523	0.584
Cd	0.013	0.019±0.024	0.021
Zn	0.046	0.462±0.414	0.438

Numerical values of metal concentrations in a soil sample taken at a distance of 15 metres to the road			
Metal	Value of the blank sample	The closest values	Arithmetic average value
Cu	0.044	0.283±0.305	0.294
Pb	0.105	0.525±0.498	0.517
Cd	0.023	0.011±0.013	0.012
Zn	0.031	0.423±0.460	0.428

We then used formulae 1 and 2 to calculate the resulting numerical values given above and obtained the following approximated average values for each individual metal (Table 4).

Table 4. Average values of the mass fraction of determined metals

Metals contained in soil samples at a distance of 5 metres to the road	Average value calculated by formulas 1 and 2	Metals contained in soil samples at a distance of 10 metres to the road	Average value calculated by formulas 1 and 2	Metals contained in soil samples at a distance of 15 metres to the road	Average value calculated by formulas 1 and 2
Cu	39.7	Cu	23.2	Cu	7.5
Pb	28.1	Pb	20.9	Pb	5.2
Cd	59.3	Cd	23.8	Cd	16.7
Zn	19.9	Zn	10.9	Zn	8.3

As a result of the atomic absorption spectrometer analysis, soil samples located closer to the road (at a distance of 5 metres) had higher metal content than soil samples located 10 and 15 metres to the road. Compared to APC and MPC, the indicators do not exceed the values of permissible concentrations (list of MPC and APC No. 6229-91 [17]). Indeed, motor transport has a negative impact on the pollution of soils located near the motorway.

Fig. 1 shows the results of laboratory analyses by atomic absorption spectrometry.

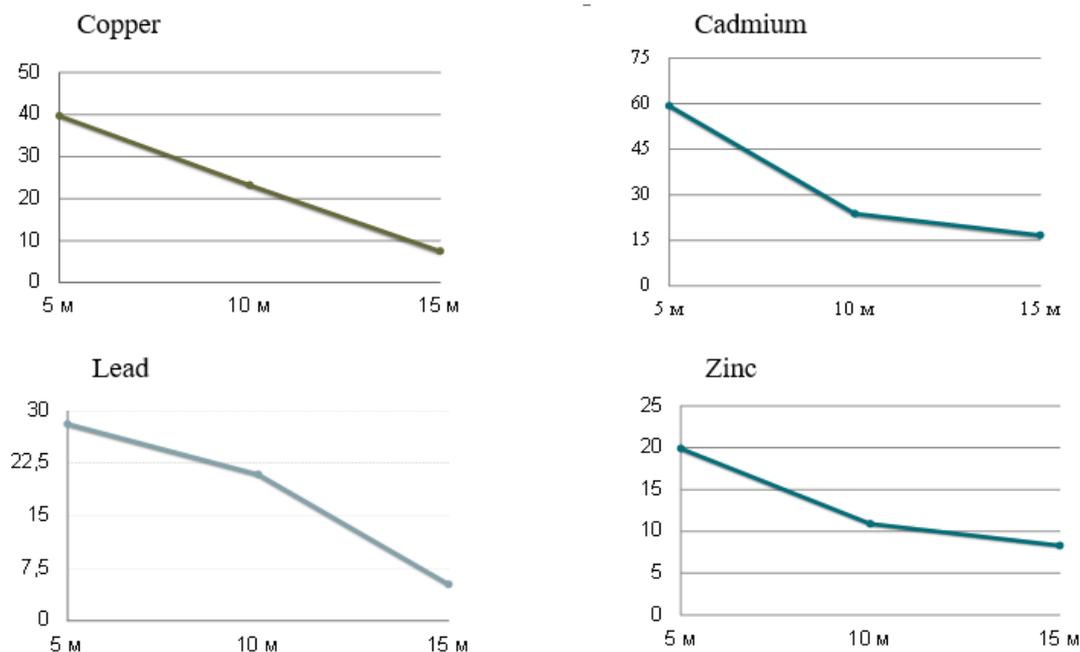


Fig. 1. Value of laboratory analyses by atomic absorption spectrometry

Conclusion

Currently, development of the automotive industry and the constant growth of vehicles have negative impact on the environment and human health. Hence, there is a necessity of this issue detailed study, development its monitoring system and search for solutions to minimise the harmful impact. Increased awareness and attention to this issue will ensure a safe environment and preserve future generations health.

References

1. **Nikiforova T.E., Vokurova D.A., Sofronov A.R.** Extraction of copper ions by a sorbent based on flax fiber modified with L-arginine // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2022. Vol. 3, Iss. 3. Pp. 17-26. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5031/view> DOI: 10.52957/27821900_2022_03_17 (accessed 03.07.2024) (in Russian).
2. **Vardhan K.H., Kumar P.S., Panda R.C.** A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: current trends and future perspectives // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 290. 111197. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111197.
3. **Lindholm-Lehto P.** Biosorption of heavy metals by lignocellulosic biomass and chemical analysis // *BioRes.* 2019. Vol. 14(2). Pp. 4952–4995. DOI: 10.15376/biores.14.2.Lindholm-Lehto.
4. **Vodyanitsky Yu.N.** Prirodnye i tekhnogennye soedineniya tyazhelyh metallov v pochvah [Natural and anthropogenic heavy metal compounds in soils] // *Pochvovedenie [Soil Science]*. 2014. No. 4. Pp. 1-131. DOI: 10.7868/S0032180X14040108 (in Russian).
5. Technogenic pollution of the natural environment: [website]. URL: <https://studfile.net/preview/7615608/page:9/> (accessed 03.07.2024) (in Russian).
6. **Vodyanitsky Yu.N.** Zagryaznenie pochv tyazhelymi metallami i metalloidami i ih ekologicheskaya opasnost' (analiticheskij obzor) [Soil pollution by heavy metals and metalloids and their environmental hazard (analytical review)] // *Pochvovedenie [Soil Science]*. 2013. No. 7. P. 872 DOI: 10.7868/S0032180X13050171 (in Russian).
7. **Boltunova A.D., Smirnova S.V., Soltis V.V.** Nakoplenie tyazhelyh metallov v pochvah pod vliyaniem promyshlennogo proizvodstva [Accumulation of heavy metals in soils under the influence of industrial



- production] // *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education]. 2017. No. 4. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=26637> (accessed 03.07.2024) (in Russian).
8. **Ladonin, D.V.** Soedineniya tyazhelyh metallov v pochvah - problemy i metody izucheniya [Heavy metal compounds in soils - problems and methods of study] // *Pochvovedenie* [Soil Science]. 2002. No. 6. Pp. 682-692 (in Russian).
 9. **Serdyukova, A.F., Barabantschikov D.A.** Posledstviya zagryazneniya pochvy tyazhelymi metallami [Consequences of soil pollution by heavy metals] // *Molodoj uchenyj* [Young Scientist]. 2017. No. 51 (185). Pp. 131-135. URL: <https://moluch.ru/archive/185/47382/> (in Russian).
 10. **Vodyanitsky Y.N., Ladonin D.V., Savichev A.T.** Soil pollution by heavy metals. Lomonosov Moscow State University. - Moscow : Typography of Rosselkhozakademia, 2012. - 304 p. (in Russian).
 11. **Minkina T.M., Moguzova G.V., Nazarenko O.G.** Composition of heavy metal compounds in soils. - Rostov-on-Don: Southern Federal University, 2009. - 208 p. (in Russian).
 12. **Kosheleva N.E., Kasimov N.S., Vlasov D.V.** Faktory nakopleniya tyazhelyh metallov i metalloidov na geohimicheskikh bar'erah v gorodskih pochvah [Factors of heavy metal and metalloid accumulation at geochemical barriers in urban soils] // *Pochvovedenie* [Soil Science]. 2015. No. 5. Pp. 536-553 (in Russian).
 13. **Ermachenko L.A., Ermachenko V.M.** Atomic absorption analysis with graphite furnace: Methodical manual for practical use in sanitary and hygienic research M.: PAIMS, 1999. 220 p. (in Russian).
 14. **Gromovik A.I., Yonko O.A.** Modern instrumental methods in soil science. Theory and practice. Voronezh, 2010. - 60 p. (in Russian).
 15. **Pupyshev A.A.** Atomic absorption spectral analysis. - M.: Technosphere., 2009. - 782 p. (in Russian).
 16. Atomic absorption spectrometer 'KVANT.Z' Operation Manual GKNZH.84.000.000.000 RE, Moscow, 2019 (in Russian).
 17. GD 52.24.535-2019. Guidance document. Mass fraction of cadmium, cobalt, lead and chromium in bottom sediments. Methods of measurements by atomic absorption method using microwave processing of samples (put into application by the Order of Roshydromet on 25.06.2019 N 296) (in Russian).
 18. On approval of sanitary rules and norms SanPiN 1.2.3685-21 'Hygienic norms and requirements to ensure safety and (or) harmlessness for humans of habitat factors' (as amended on 30 December 2022) (in Russian).

Received 18.07.2024

Approved 30.08.2024

Accepted 04.09.2024



Scientific article

UDC 544.72:553.611.6 533.583.2: 543.544: 547.97

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-120-125

MECHANISM OF TETRACYCLINE SORPTION ON CARBON-BENTONITE COMPOSITE

D. N. Yashkova¹, I. S. Grishin², N. N. Smirnov²

Darya Nikolaevna Yashkova, Candidate of Technical Sciences, Research Assistant; Ilya Sergeyevich Grishin, Postgraduate Student; Nikolay Nikolaevich Smirnov, Doctor of Technical Sciences, Professor

¹G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISCh RAS), Ivanovo, Russia. dasha.nicolaevna@mail.ru; grish.in.03.97@gmail.com

²Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia. nnsmi@mail.ru.

Keywords:

mechanochemical
activation, sorption,
bentonite, activated
carbon, tetracycline
hydrochloride,
mechanism

Abstract. Antibiotics increased industrial production is the reason of their occurrence in wastewater, soils, groundwater, and drinking water. In this regard, treating the environment for pharmaceuticals is one of the urgent environmental challenges. Synthesis of adsorbents using different types of raw materials by the methods of mechanochemical activation makes it possible to significantly increase their sorption capacity due to the accumulation of various kinds of defects in the crystal structure of the adsorbent. We obtained the bentonite-carbon composite using roller-ring vibratory mill with coal-bentonite ratio of 30 : 70 and 50 : 50. However, the nature of the interaction between carbon and bentonite correlates with changes of surface area and porosity. The porous structure parameters of the samples show the mechanochemical activation of the mixture involves their components interactions. The authors studied the structural and chemical changes during the modification of bentonite with activated carbon by analysing the vibrational spectra of carbon, initial, and modified aluminosilicate samples. According to infrared spectroscopy of adsorbents, absorption bands characteristic of Si-O-C bond vibrations occurred. The paper investigates the sorption capacity of mechanochemically modified natural clay mineral Dash-Salakhli bentonite towards tetracycline hydrochloride. Research investigates the kinetics of the process and rapid sorption of tetracycline. The paper provides possible mechanisms of chemisorption due to donor-acceptor interaction and ion-exchange processes.

For citation:

Yashkova D. N., Grishin I. S., Smirnov N. N. Mechanism of tetracycline sorption on carbon-bentonite, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, Vol. 5(3), pp. 120-125 [online]. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>

Introduction

Bentonite is a flaked aluminosilicate – $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. It widely occurs in nature, contains at least 70% of the mineral montmorillonite [1, 2]. The most significant advantages of this sorbent include its wide distribution and availability, low cost, high temperature resistance, and the possibility of changing its technological parameters through mechanochemical modification.



One of the methods for obtaining bentonite-based nanocomposites is modification of aluminosilicate. The introduction of external nanoparticles contributes to the destruction of the hierarchical structure. This structure is formed as a result of adhesion of individual crystallites of layered silicate. It can cause changes in textural and physicochemical properties of the obtained composite. Activated carbon is of interest among the modifiers used.

Therefore, the synthesis of adsorbents using mechanochemical activation (MCA) methods based on various raw materials is a challenging issue. This will significantly increase the sorption capacity of the material due to the accumulation of various kinds of defects in the crystal structure of the adsorbent. It also allows ones to increase the number of acid centres on their surface [3, 4].

The industrial production of antibiotics is accompanied by output of huge volume of wastewater. Antibacterial drugs rank first among all pharmaceutical products in terms of industrial production volume and economic indicators. Since 1948, tetracyclines have been used in medicine and veterinary medicine for the treatment of various diseases: pneumonia, chronic bronchitis, acne, brucellosis, whooping cough, etc. due to a wide spectrum of antibacterial action. The presence of antibiotics (in particular tetracycline) is being increasingly registered annually in wastewater, soil, groundwater, and drinking water. Therefore, environmental purification of pharmaceuticals is one of the urgent issues [6, 7].

The purpose of the present study is to obtain composites based on bentonite and activated carbon by mechanochemical method, as well as investigate their sorption properties in relation to tetracycline hydrochloride

Experimental part

We used a natural clay mineral Dash-Salakhli bentonite. Density is 2.18 g/cm^3 . The ion exchange capacity of the clay is 75 to 120 mg-eq/100 clay. Activated carbon of BAU-A grade GOST 6217-74 was used as a modifying substance [8, 9].

Tetracycline hydrochloride, a pharmaceutical substance in the form of pills (manufacturer is AO Biohimik, Saransk, Russia) was used as a sorbable substance. Tetracycline is a condensed system consisting of four partially hydrogenated benzene rings.

The specific surface area of the clay adsorbents was determined by low-temperature adsorption and desorption of nitrogen vapour on a Sorbi-MS. The surface area was calculated according to the BET equation [10]. We calculated the total pore volume of aluminosilicates, pore size distribution using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model.

We performed infrared spectroscopy of the investigated adsorbents by the diffuse reflectance method on a Tensor 27 FTIR spectrometer. This instrument allows ones to obtain spectra in the range 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} .

According to available literature data [11], tetracycline is most stable in acidic medium; it decomposes in alkaline medium and undergoes hydrolysis in medium close to neutral. Therefore, we used acidic solutions of tetracycline. We studied tetracycline sorption by bentonite-carbon adsorbent in static mode at room temperature and $\text{pH}=1.1$.

We took 25 cm^3 of the initial solution of tetracycline into a chemical beaker, added 0.5 g of sorbent and kept it under stirring for certain time intervals; then the phases were separated. The initial concentration of antibiotic in the solution was $C_0=0.0165 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. We checked the



sorption process by the change in the optical density of the solution; it was determined by spectrophotometry at $\lambda=262$ nm (spectrophotometer U-2001, USA).

Results and Discussion

The bentonite-carbon composite was obtained using a VM-4 roller-ring vibromill with an oscillation frequency of 930 min^{-1} and an energy intensity of 5.4 kW/kg ; the mass of the loaded material being 40.0 g ; the activation time is 15 minutes. We obtained samples with carbon-bentonite ratios of 30 : 70 and 50 : 50.

We estimated the nature of the interaction between carbon and bentonite by changes of surface area and porosity. The specific surface area of carbon is $1070 \text{ m}^2/\text{g}$; of bentonite is $26 \text{ m}^2/\text{g}$ (Table 1). We calculated the specific surface area of the composite taking into account the ratio of components and compared it with the measured one (Figs. 3, 4).

The specific surface area of adsorbents after mechanochemical activation increased compared to the calculated one for sample 3 by 11%; for sample 4 by 3%. Similar results were observed when comparing the value of total porosity. The increase in total porosity for the third sample was 19%; for the fourth sample – 17%.

It indicates the mechanochemical activation of the mixture is accompanied by interactions between the components.

Table 1. Parameters of the porous structure of the samples

Parameter	Sample			
	Activated carbon	Bentonite	Carbon : bentonite 30 : 70	Carbon : bentonite 50 : 50
Sample No.	1	2	3	4
Specific surface area, m^2/g	1070.0	26.1	373.8	562.7
Total pore volume, cm^3/g	0.519	0.048	0.225	0.331
Volume of micropores, cm^3/g	0.390	absent	0.091	0.176
Volume of meso- and macropores, cm^3/g	0.129	0.048	0.134	0.155

We obtained information on the nature of structural and chemical changes in the process of bentonite modification with activated carbon by analysing the vibrational spectra of carbon, initial, and modified aluminosilicate samples (Fig. 1).

The IR spectrum of activated carbon (Fig. 1, sample 1) shows a rather broad band in the wave number range of $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$, which is characteristic of the O-H bond. Hydroxyl moieties are constituents of phenolic and carboxyl groups. In addition, the vibrations in adsorbed water molecules can be observed [12]. The bands corresponding to the valence vibrations of the C-H bond are located in the range of $2850\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$; the band at 1395 cm^{-1} corresponds to the strain vibrations of this bond. Several bands in the range $1600\text{-}1760 \text{ cm}^{-1}$ characterise the valence vibrations of the C=O bond in carboxyl and ketone groups. The bands corresponding to vibrations of the C=C bond in the aromatic system are located in the same range. The 1090 cm^{-1} band corresponds to vibrations of the C-O bond in ether and alcohol groupings [13].

As in the case of activated carbon, the spectrum of the initial bentonite (Fig. 1, sample 2) shows a broad band in the range of $3400\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ with two extrema. The 3424 cm^{-1} band



reflects the vibrations of the O-H bond in water molecules; 3630 cm^{-1} indicates the vibrations of this bond in Si-O-H silanols [14]. The presence of structural water is confirmed by the 1630 cm^{-1} band [15]. The peak in the range of 1044 cm^{-1} corresponds to the vibrations of Si-O bond in aluminosilicate, and small bands at 794 ; 465 and 521 cm^{-1} characterize the vibrations of Si-O-Si and Al-O-Si bonds, respectively [16].

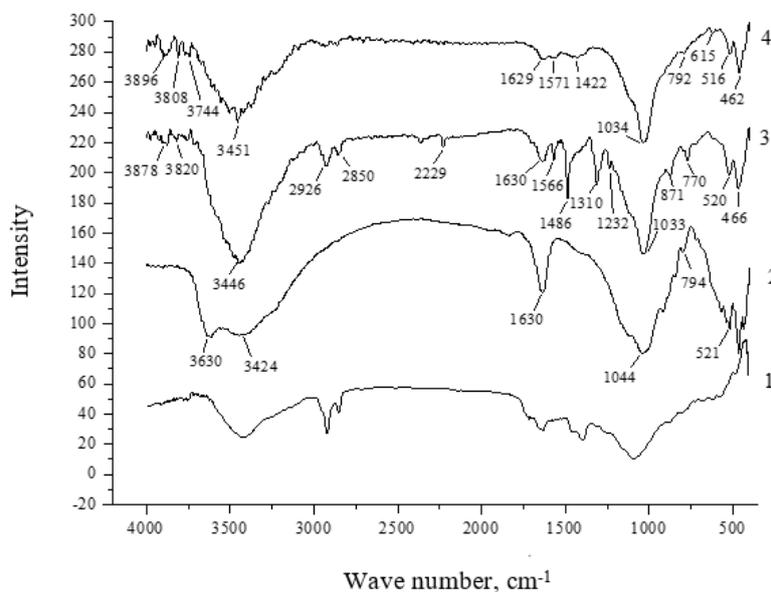


Fig. 1. IR spectra: 1. - Activated carbon; 2. - bentonite, 3 - carbon : bentonite = 30 : 70; 4 - carbon : bentonite = 50 : 50. The mechanoactivation time is 15 minutes.

The IR spectra of samples obtained by co-machining of activated carbon and bentonite (Fig. 1, samples 3 and 4 show bands characteristic of both these materials. Primarily, the disappearance of the 3630 cm^{-1} band can be explained by the interaction between carbon and aluminosilicate via silanol groupings. As a result, Si-O-C bonds can be formed (1232 cm^{-1}) [17]. The condensation of several silanol fragments to give Si-O-Si siloxanes is also probable. The appearance of several bands in the range $3700\text{--}3900\text{ cm}^{-1}$, reflecting vibrations of the Al-O-H bond, is also noted. Apparently, displacement and rearrangement of vacancies for OH-groups occurs during mechanical activation. This is consistent with the decrease in the intensity of the 1630 cm^{-1} band. The formation of additional functional groups acting as active centres has a positive effect on the adsorption properties. The spectrum of sample 4 almost completely lacks bands in the range of $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$, and their intensity in the spectrum of sample 3 is reduced. This may indicate oxidation of the activated carbon. It may result in the formation of additional oxygen-containing groups. Therefore, the appearance of new bands at 1570 and 1310 cm^{-1} is noted; the most significant one is in sample 3.

We estimated the sorption capacity (SC, mol/g) of bentonite-carbon adsorbent towards tetracycline according to the formula:

$$SC = \frac{(C_{initial} - C_{residual}) \times V}{m},$$

where $C_{initial}$ is the concentration of tetracycline before sorption; $C_{residual}$ is the concentration of tetracycline after sorption, mol/cm³; V is the volume of solution used for sorption (25 cm^3); m is the mass of sorbent (0.5 g).



We plotted the sorption isotherms of tetracycline for different time intervals using the calculated values of SC and C_{equiv} . Fig. 2 shows the obtained kinetic curves of the dependence of sorption capacity (SC) on sorption time.

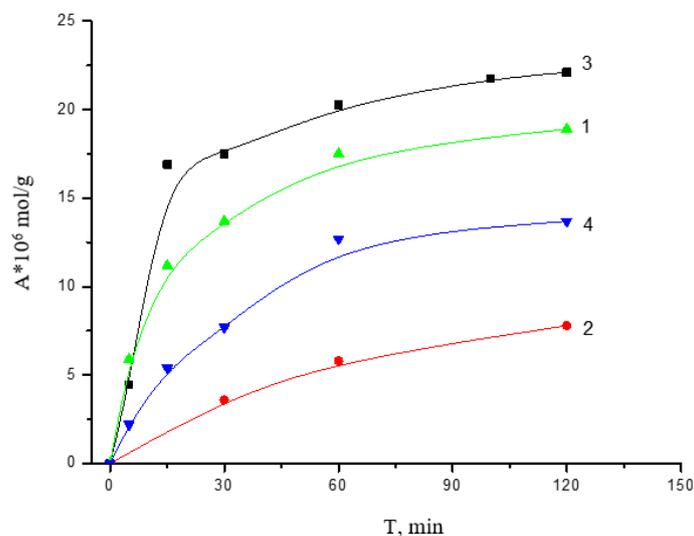


Fig. 2. Sorption curves of tetracycline: 1. - Activated carbon; 2. - bentonite, 3 - carbon : bentonite = 30 : 70; 4 - carbon : bentonite = 50 : 50.

According to the study, the process of tetracycline sorption on the sorbent is quite rapid, mainly within the first minute. Further, the process of sorbent saturation slows down and by 30 minutes is practically unchanged, i.e. sorbent saturation occurs.

The mechanism of tetracycline adsorption by the composite in acidic medium can be described as follows: the protonated dimethylamino group of tetracycline, having a vacant orbital, is able to coordinate with the n-electrons of the silanol and siloxane groups in the bentonite-carbon adsorbent. Therefore, a donor-acceptor interaction is possible between the electron pair acceptor - positively charged nitrogen atom of tetracycline and the electron pair donor-oxygen of silanol and siloxane groups of the sorbent. A similar mechanism was described in [18]. The natural silica clay, was used as composite, silanol and siloxane groups – as a sorbent, and tetracycline – as a sorbate. However, considering tetracycline sorption is performed from acidic medium (pH=1.1), we cannot exclude the ion exchange mechanism associated with the substitution of protons sorbed on the adsorbent surface for tetracycline ions [19].

Conclusions

We performed mechanochemical modification of bentonite with activated carbon and obtained carbon-bentonite composite. The increase in specific surface area and porosity after mechanochemical activation compared to the calculated one. It indicates the interaction between the components. IR spectroscopy revealed the formation of additional functional groups. They can act as active centres and positively affect the adsorption properties. Hence, the carbon-bentonite composite has high sorption activity towards the drug tetracycline hydrochloride. The data obtained can serve to the development of effective sorbents for wastewater treatment of pharmaceutical enterprises.



The practical part of the research was performed within the framework of the state assignment for R&D (project No. FZZW-2024-0004) and using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT.

References

1. **Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G.** Handbook of Clay Science // *Elsevier Ltd.* 2006. Vol. 1. P. 1224.
2. **Gil A., Korili S.A. and Vicente M.A.** // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2008. Vol. 50. № 2. P. 153.
3. **Khamroev J.Kh., Fayzullaev N.I., Khaidarov G. Sh., Temirov F.N., Jalilov M.Kh.** Texture and Sorption Characteristics of Bentonite-Based Sorbents // *Ann. Romanian Soc. Cell Biol.* 2021. Vol. 25, Issue 4. P. 828 – 849.
4. **Kuznetsov N.B.** Carbon sorbents synthesis and application // *Soros Educational Journal.* 1999. No. 12. P. 29-34 (in Russian).
5. **Mashkovsky D.A.** Medicines. M. : New Wave [Novaya volna], 2005. 1206 p. (in Russian).
6. **Schwartz T., Kohnen W., Jansen B., Obst U.** Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms // *FEMS Microbiol. Ecol.* 2003. Vol. 43. P. 325-335. DOI: 10.1111/j.1574-6941.2003.tb01073.x.
7. **Yang J-F, Ying G-G, Zhao J-L, Tao R. et al.** Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China // *Environ. Sci. Health.* 2011. Vol. 46. P. 272-280. DOI: 10.1080/03601234.2011.540540.
8. **Kolyshkin, D.A., Mikhailova, K.K.** Active coals: Properties and test methods : Reference book / Edited by Dr. of Technical Sciences, Prof. T.G. Plachenov. Leningrad : Chemisry [Khimiya]. Leningr. department, 1972. - 57 p. (In Russian).
9. **Olontsev V.F.** Some tendencies in production and application of active coals at the world economy // *Chem. Ind. [Khim. Prom.]* 2000. No. 8. Pp. 7-14 (in Russian).
10. **Greg S., Sing K.** Adsorption, specific surface area, porosity. Moscow: Mir, 1984. - 306 p. (In Russian).
11. **Melentjeva G.A., Antononova L.A.** Pharmaceutical Chemistry. Moscow: Medicine [Medicina], 1985. 480 p. (In Russian).
12. **Tzvetkov G., Mihaylova S., Stoitchkova K., Tzvetkov P., & Spassov T.** Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications // *Powder Technol.* 2016. V. 299. P. 41–50. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.05.033.
13. **Ali R., Aslam Z., Shawabkeh R. A., Asghar A., & Hussein I. A.** BET, FTIR, and RAMAN characterizations of activated carbon from waste oil fly ash // *Turk J Chem.* 2020. V. 44(2). P. 279–295. DOI: 10.3906/kim-1909-20.
14. **Nabil M., Mahmoud K.R., El-Shaer A. & Nayber H.A.** Preparation of crystalline silica (quartz, cristobalite, and tridymite) and amorphous silica powder (one step) // *J. Phys. Chem. Solids.* 2018. V. 121. P. 22–26. DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.05.001
15. **El Maataoui Y., El M'rabet M., Maaroufi A., & Dahchour A.** Spiramycin adsorption behavior on activated bentonite, activated carbon and natural phosphate in aqueous solution // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-05021-4.
16. **Ravindra Reddy T, Kaneko S, Endo T, Lakshmi Reddy S.** Spectroscopic Characterization of Bentonite // *J. Laser Opt. Photonics.* 2017. V. 4(171). DOI: 10.4172/2469-410X.1000171.
17. **Mazo M.A., Tamayo A. & Rubio J.** Advanced silicon oxycarbide-carbon composites for high-temperature resistant friction systems // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. 36(10): 2443–2452.
18. **Salmakhaeva A.M.** Study of sorption concentration of tetracycline on various sorbents // *Natural Sciences.* 2009. No. 4. Pp. 190-200 (in Russian).
19. **Figueroa R.A., Leonard A., Mackay A.A.** Modeling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays // *Environ. Sci. Technol.* 2004. Vol. 38. P. 476-483.

Received 27.06.2024

Approved 28.07.2024

Accepted 30.08.2024



SORPTION PROPERTIES OF A NEW MODIFIED FLAX FIBRE SORBENT

T. E. Nikiforova, A. R. Sofronov

Tatiana Evgenyevna Nikiforova, Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor; Artemiy Romanovich Sofronov, Postgraduate Student

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia tatianaenik@mail.ru, artemijsofronov@gmail.com

Keywords:

flax fibre, copper ions, taurine, sorption, modification

Abstract. The purpose of this study is to develop a modified sorbent of flax waste and investigate its sorption properties towards Cu (II) ions. The authors conducted the modification in two steps. The first step was oxidation of flax fibre cellulose with sodium metaperiodate to dialdehyde cellulose, the second one was the addition of taurine to increase the sorption characteristics of the modified sorbent. The paper presents the conditions for the periodate oxidation reaction of flax fibre and the treatment of the resulting dialdehyde cellulose with taurine. We determined the sorption characteristics of the modified sorbent in comparison with the original flax fibre. Kinetic studies allowed us to establish the time of reaching sorption equilibrium in the heterophase system 'aqueous solution of metal salt-sorbent' and determine the reaction order using pseudo-first and pseudo-second order kinetics models. The authors processed the sorption isotherms obtained during the experiments using the Langmuir model. The maximum sorption capacity increased by 3 times compared to the original flax fibre. IR spectroscopy confirmed the improvement of equilibrium and kinetic characteristics of flax fibre occurring as a result of the appearance of new sorption centres in its structure.

For citation:

Nikiforova T.E., Sofronov A.R. Sorption properties of a new modified flax fibre sorbent, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, Vol. 5(3), pp. 126-135 [online]. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>

Introduction

Nowadays, the main pollutants of water resources include heavy metal ions contained in industrial effluents produced by chemical, petrochemical, mining and other industries. The heavy metals are accumulated in the environment. Unlike organic substances they are not decomposed by microorganisms. High concentrations of heavy metals in the wastewater of enterprises causes their accumulation in drinking water, food, etc. It provides their accumulation in the human body and causes significant harm to health.

The toxic effect of heavy metals is characterised by non-specificity. Those are able to bind to proteins, nucleotides, coenzymes, phospholipids and almost all substances involved in metabolic processes [1, 2]. This necessitates the development of new and more effective methods of purification of water and aqueous solutions against heavy metal ions. Modern heavy metal removal technologies include chemical precipitation, reduction, electrocoagulation,



electrodialysis, reverse osmosis, membrane filtration, ion exchange, and adsorption. Among these methods, sorption is the most common due to its high efficiency and ease of application [3].

Particular interest has been shown in recent years for the development of sorbents based on by-products or wastes from agriculture, textile, and pulp and paper industries [4]. In addition to biosorbents based on natural components, there are a large number of synthetic sorbents based on zeolites [5]. The main advantages of using biosorbents to remove heavy metal ions compared to traditional methods include lower cost, availability, ease of disposal, cleaning efficiency, and the ability to regenerate the sorbents. The advantages of agricultural waste-based sorbents include their renewability and environmental safety as they are environmentally friendly and biologically neutral towards the media to be treated [6]. However, sorbents in the native state have, as a rule, low sorption capacity. Therefore, modification of sorbents based on secondary cellulose-containing raw materials is very relevant.

Various modification methods including chemical, physical, physicochemical, and biochemical are used to enhance the sorption capacity of cellulose-containing sorbents [4]. The paper [7] proposes a method for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions using cellulose modified with polyethylene polyamine. The sorbent obtained by thermal treatment of rice husk shows high sorption properties towards copper (II) and zinc (II) ions [8]. The production of grafted copolymers of cellulose with different monomers is a prospective direction in the development of cellulose sorbents [9].

Flax fibre and various products of its processing are produced in large volumes both in our country and abroad. It has attracted the attention of researchers in recent years. Modified linseed flour production waste [10] and short flax fibre as waste product of flax processing, can be used to produce sorbents. The fibres include cellulose, hemicellulose, lignin, pectin substances and other components containing a variety of functional groups. They have a significant effect on the adsorption of heavy metal ions. Indeed, the radius of the hydrated ion, electronegativity, and interaction of ions with functional groups (-COOH, -OH, -OSH₃) are the key factors affecting the biosorption process. The efficiency of this process also depends on the pH of the aqueous solution, contact time, initial concentration of metals, and concentration of the biosorbent itself [11-12]. Flax fibre, similar to other cellulosic materials, can be modified by various methods to increase its sorption capacity [13-15].

Nowadays, in various countries there is a tendency to use annual plants as a source of cellulose (flax, jute, hemp, kenaf, etc.) [13]. Flax is the main competitor of cotton in our country. Recently, there has been an increase in the production of textile products from flax fibres. It is accompanied by an increase in the amount of wastes from these industries, such as short fibres and the woody part of flax stalks (flax refuse) as alternative sources of cellulose.

Cellulose (fibre) is one of the most abundant natural polymers and a major component of plant cell walls, providing mechanical strength and elasticity to plant tissues. Cellulose macromolecules consist of elementary links of D-glucose (in pyranose form) connected by 1,4- β -glycosidic bonds into linear unbranched chains.

The development of cellulosic sorbents and the study of their sorption properties are important practical and scientific challenges. Search for compounds with high sorption capacity towards heavy metals and creation of fillers for water treatment equipment on their basis are very actual. Cellulose is a subject of great interest due to its advantages such as affordability, renewability, and biodegradability.



The purpose of this study is to develop a new cellulose-containing sorbent based on flax fibre by modification with taurine to improve its sorption properties.

Experimental part

Short flax fibre (GOST 9394-76) – a secondary product of flax industry processing of the following composition, %, was chosen as the object of the study: (cellulose (75-78), hemicellulose (9.4-11.9), lignin (3.8), pectin substances (2.9-3.2), wax-like substances (2.7), nitrogen-containing substances per protein (1.9-2.1), mineral substances (1.3-2.8) [16].

The modifying agent was taurine (IUPAC: 2-aminoethanesulfonic acid), a sulfur-containing amino acid. The sulfogroup is a rather active sorption centre; it explains the choice of this amino acid [17].

It was pre-boiled with 10% NaOH solution to remove impurities and increase sorption capacity. The curing time was 30 minutes; a solution/sorbent modulus was 20. Then we washed the sorbent with distilled water to neutral pH 7 and dried to constant weight.

This method of modifying flax fibre with taurine consists of two main steps:

- oxidation of cellulose by sodium metaperiodate forming dialdehyde cellulose;
- modification of dialdehyde cellulose by taurine.

We used distilled water to prepare dilute solutions, mixed the pre-purified fibre (2.5 g) with 250 ml of 0.1 n NaIO₄ solution. The reaction proceeds for 48 hours with periodic stirring in an opaque flask, at a temperature of 23-25 °C and pH 3-4; since the oxidative properties of metaperiodate are observed in an acidic environment. Sodium metaperiodate is reduced to insoluble para-periodate at pH above 4.6.

At the end of the periodate oxidation reaction, we filtered the insoluble fraction from the reaction product solution and washed successively with 1-1.2 L of water with the addition of hydrochloric acid solution to pH ~ 1, then 1-1.2 L of acetone/water: 1/8 mixture and finally 1-1.2 L of distilled water.

The next step in the modification of flax fibre cellulose was the treatment of the aldehyde groups of oxidised flax fibre with taurine (C₂H₇NO₃S).

We placed 2 g weight of treated fibre containing 8.8% aldehyde groups in a flask containing 5% taurine solution (sorbent : solution modulus 1 : 50). We determined the amount of aldehyde groups by the iodometric method described in [18]. We conducted the modification for 45-60 min at a temperature of 60-70 °C and pH 7-10 under continuous stirring. After cooling, we washed the reaction products with distilled water to neutral reaction.

Equipment used: U-2001 spectrophotometer (Japan), 210 VGP atomic absorption spectrometer, IR-spectrometer Avatar 360 FT-IR E.S.P.

We studied the sorption kinetics of heavy metal ions under static conditions under stirring using the limited solution volume method [19].

We calculated the sorption capacity of the sorbent at any given time τ using formula:

$$q = \frac{(C_0 - C_\tau)}{m} \cdot V,$$

where q is sorption capacity, mg/g;

C_0 is the initial concentration of metal ions, mg/l;

C_τ is the concentration of metal ions at time τ , mol/l;

m – mass of the sorbent, kg; V – volume of the solution, l.



We determined the degree of α extraction as follows:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100\%$$

The equilibrium concentration of metal ions in solution (C_e) was determined and the equilibrium sorption capacity was calculated by removing the sorption isotherm under steady-state equilibrium conditions in the system:

$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V,$$

where A is the equilibrium sorption capacity, mol/kg;

C is the equilibrium concentration of metal ions, mol/l.

We calculated the relative inaccuracy on the basis of data from experiments. Each point represents the average of two parallel experiments [20]. The inaccuracy of the experiment was lower 10%.

The research was performed using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT.

Main body

We chose sodium metaperiodate as the oxidant. It is specific one and do not break the polymer chains of the cellulose molecule like other oxidants such as sodium hypochlorite, hydrogen peroxide, ozone, potassium bichromate, potassium permanganate, etc. Sodium metaperiodate acts on the two -OH groups at C_2 and C_3 forms aldehyde groups and parallel breaking of the C-C bond between them. It also forms dialdehyde cellulose. We conducted the oxidation reaction at pH 3-4; the oxidative properties of periodate occur in an acidic environment. Sodium metaperiodate is reduced to insoluble para-periodate at pH above 4.6. Fig. 1(a) shows the scheme of cellulose oxidation by sodium metaperiodate. We then treated the resulting dialdehyde cellulose with taurine in the zwitterion state at pH ~7 (Fig. 1(b)):

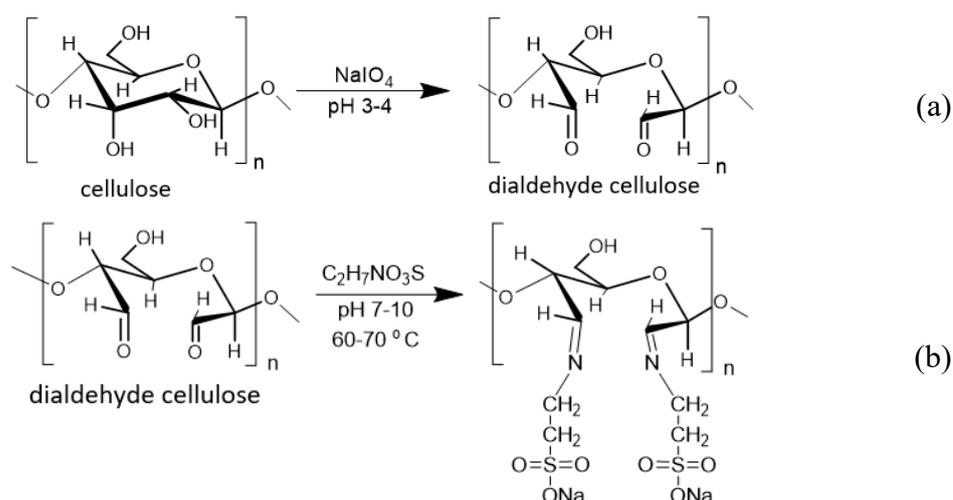


Fig. 1. Scheme of cellulose oxidation by sodium metaperiodate to form dialdehyde cellulose (a) and combining of taurine with dialdehyde cellulose (b)



To determine the kinetic characteristics of the modified sorbent, we obtained kinetic curves for the sorption of Cu(II) ions from aqueous copper sulphate solution by the original flax fibre and the taurine-modified fibre. Fig. 2 shows the experimental results.

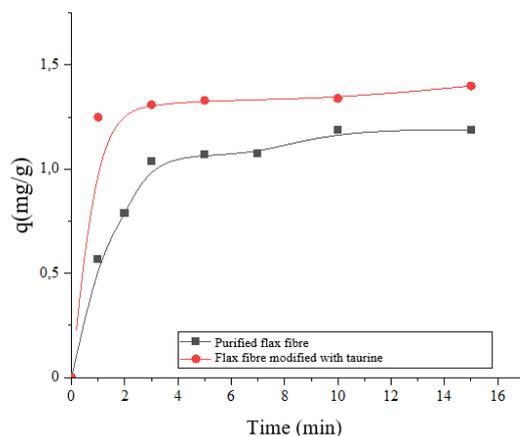


Fig. 2. Kinetic curves of copper ions sorption from aqueous solution by original and modified flax fibre

Figs. 3 and 4 and Table 1 present the kinetic curves of Cu(II) ion sorption by the original fibre and modified sorbent in terms of pseudo-first and pseudo-second order kinetics models.

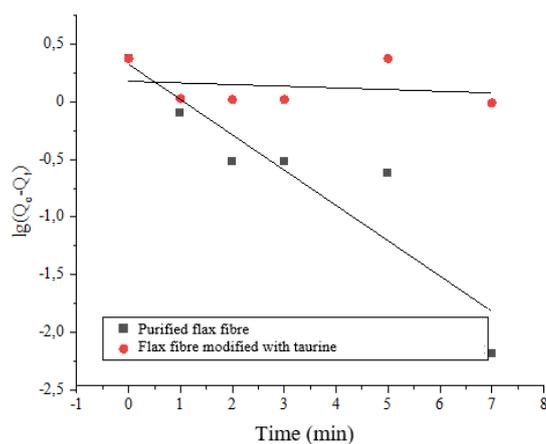


Fig. 3. Kinetics of pseudo-first order sorption of copper ions from aqueous solution by original and modified flax fibre

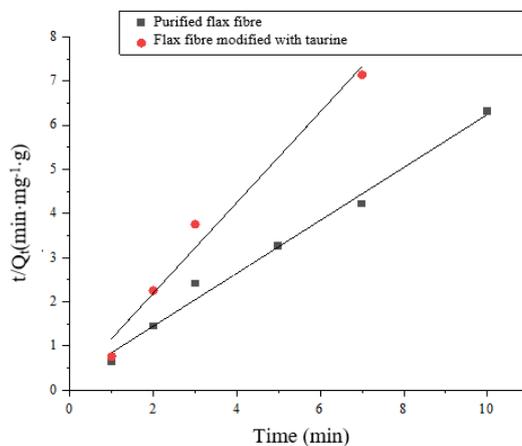
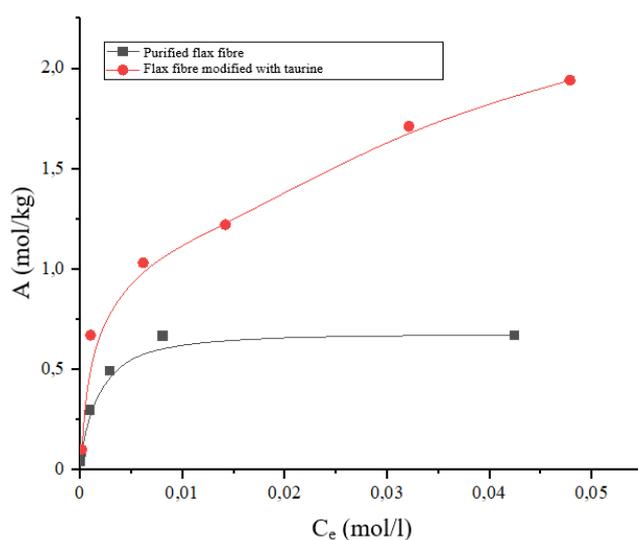


Fig. 4. Kinetics of pseudo-second order sorption of copper ions from aqueous solution by original and modified flax fibre

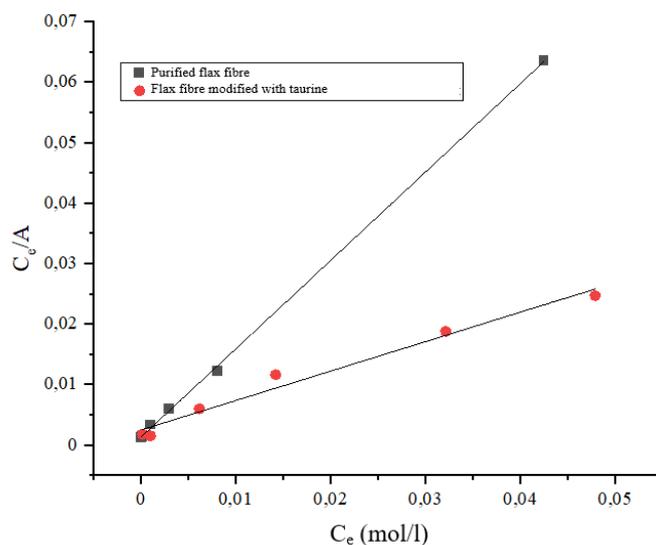
**Table 1.** Results of kinetic curves processing of copper ions sorption from aqueous solution by initial and modified flax fibre by chemical kinetics models

Kinetic model	Processing results	Native flax fibre	Modified flax fibre
pseudo-first order	q_e , mg/g	0.740 ± 0.090	0.07 ± 0.002
	k_1 , 1/min	0.244 ± 0.030	0.00031 ± 0.0001
	R^2	0.95	0.82
pseudo-second order	q_e , mg/g	0.736 ± 0.050	1.4 ± 0.070
	k_2 , g/(mg·min)	1.028 ± 0.400	2.99 ± 0.500
	R^2	0.99	0.99

To determine the maximum sorption capacity (A_∞) of the original and modified fibres, we obtained isotherms of Cu(II) ion sorption from aqueous solution at 293 K. Fig. 5 shows the experimental isotherms.

**Fig. 5.** Isotherms of copper ions sorption from aqueous solution by original and modified flax fibre

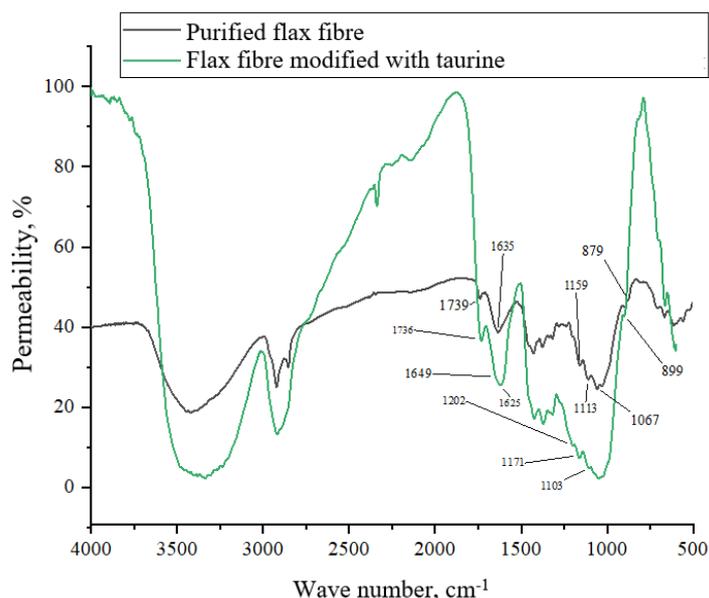
We present the results of copper ion sorption isotherms using the Langmuir model in Fig. 6 and Table 2.

**Fig. 6.** Processing of isotherms of copper ions sorption from aqueous solution by modified sorbent and original fibre

**Table 2.** Processing parameters of copper ion sorption isotherms by initial and modified flax fibre according to Langmuir model by the least squares method

Sorbent	$1/A_{\infty} \cdot K$	$1/A_{\infty}$	Correlation coefficient	A_{∞} , mol/kg
Initial flax fibre	$0.00129 \pm 2.9 \cdot 10^{-4}$	1.46 ± 0.02	0.99	0.68
Modified fibre	$0.00249 \pm 8.8 \cdot 10^{-4}$	0.49 ± 0.04	0.99	2.04

The improvement of adsorption properties of flax fibre modified with taurine is explained by the occurrence of new functional groups in the fibre structure. It effectively binds heavy metal ions. To reveal such changes, we obtained IR spectra of purified flax fibre before and after modification with taurine (Figure 7).

**Fig. 7.** IR spectra of raw and modified flax fibre

As a result of sorbent modification, Fig. 7 shows significant changes in the region $1750\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, where the vibrations of the carbonyl group are observed. Thus, the 1739 cm^{-1} band in the spectrum of the original flax fibre shifts to the 1736 cm^{-1} position in the spectrum of the modified flax fibre. It is due to oxidation of flax cellulose with sodium metaperiodate resulting in the formation of aldehyde groups involved in the interaction with taurine (see Fig. 1 a, b). Vibrations of the C=N bond in unsaturated nitrogen-containing compounds also occur in the region $1690\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$. It is as evidenced by the appearance of a small peak at 1649 cm^{-1} in the spectrum of the modified sorbent.

The changes in the spectral region of $1650\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ and $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ are due to strain and valence vibrations of the C-N bond. The band from 1635 cm^{-1} in the spectrum of the original flax fibre shifts to 1625 cm^{-1} in the spectrum of the taurine modified fibre. The band at 1159 cm^{-1} in the spectrum of unmodified flax fibre occurs at 1171 cm^{-1} in modified sample. Therefore, the modification of the sorbent results in the fixation of the nitrogen-containing compound on its surface.

The differences in the regions $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ and $880\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ of IR spectra of the original and modified flax fibre are due to vibrations of C-SO₃H group and S-O bond [21]. Therefore, sulfogroups are combined in the process of modification. Their occurrence is



confirmed by the shift of peaks in the spectrum of the original flax fibre from 1113 cm^{-1} and 879 cm^{-1} to 1103 cm^{-1} and 899 cm^{-1} for the modified sorbent, respectively.

Therefore, the IR spectroscopy results confirm occurrence of chemical interaction of modifying agents with flax fibre cellulose through proposed processing method. It causes the presence of aldehyde groups during oxidation of flax fibre by sodium metaperiodate followed by taurine combining.

During the modification, flax fibre cellulose is sequentially reduced to dialdehyde cellulose and then to a derivative compound with taurine. It causes the occurrence of new sorption-active groups in the structure of sorbents capable of effectively binding heavy metal ions. The sorption of Cu (II) ions occurs according to the mechanism shown in the scheme (Fig. 8):

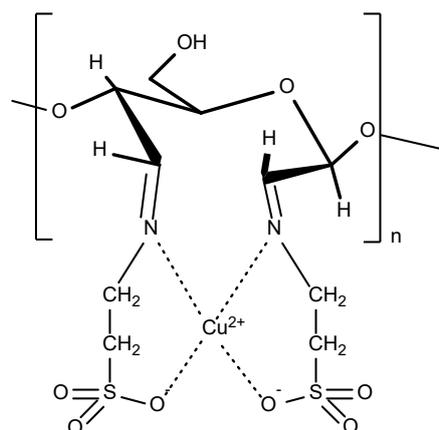


Fig. 8. Scheme of Cu (II) ions sorption by modified sorbent

Conclusions

Hence, we developed a new efficient sorbent for the extraction of heavy metal ions from aqueous solutions by modifying short flax fibre with taurine and pre-oxidising flax fibre cellulose to dialdehyde cellulose.

The authors investigated the kinetics and equilibrium of sorption of Cu(II) ions by CuSO_4 aqueous solutions. We processed the kinetic curves of copper ion sorption in accordance with of pseudo-first and pseudo-second-order models. The sorption is described most correctly by the pseudo-second-order model.

Indeed, the experimental sorption isotherms of copper(II) ions can be described by the Langmuir equation. Processing the isotherms in the linear form of this equation allowed us to determine the ultimate sorption capacity of taurine-modified linseed fibre as 2.04 mol/kg .

IR spectra indicate changes in the composition of flax fibre oxidised with sodium metaperiodate and modified with taurine during the modification compared to the original flax fibre.

Acknowledgements

This work was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. FZZW-2024-0004).



References

1. **Vardhan K.H., Kumar P.S., Panda R.C.** A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: current trends and future perspectives // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. No. 290. Pp. 111-197.
2. **Lindholm-Lehto P.** Biosorption of heavy metals by lignocellulosic biomass and chemical analysis // *Bio Resources*. 2019. No. 14. Pp. 4952-4995.
3. **Yadav S., Yadav A., Bagotia N., Sharma A.K., Kumar S.** Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater - A review // *Journal of Water Process Engineering*. 2021. No. 42. Pp. 102-148.
4. **Dawn S.S, Vishwakarma V.** Recovery and recycle of wastewater contaminated with heavy metals using adsorbents incorporated from waste resources and nanomaterials - A review // *Chemosphere*. 2021. Vol. 273. 129677. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129677>.
5. **Gordina N.E., Prokofev V.Y., Hmylova O.E., Kul'pina Y.N.** Effect of ultrasound on the thermal behavior of the mixtures for the LTA zeolite synthesis based on metakaolin // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. Vol. 129, no. 3. P. 1415-1427.
6. **Tursi A.** A review on biomass: importance, chemistry, classification and conversion // *Biofuel Research*. 2019. No. 6. Pp. 962-979.
7. **Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Vokurova D.A., Ivanov S.N.** Vliyanie modificirovaniya l'nyanogo volokna polietilenpoliaminom na sorbcuyu ionov Cu(II) i Cd(II) [Effect of modification of flax fibre polyethylene polyamine on the sorption of ions Cu(II) and Cd(II)] // *Rossijskij himicheskij zhurnal (Zhurnal Rossijskogo himicheskogo obshchestva) [Russian Chemical Journal (Journal of the Russian Chemical Society)]*. 2023. Vol. LXVII. No. 3. C. 63-72. DOI: 10.6060/RCJ.2023673.9. (In Russian).
8. **Meretin R.N., Nikiforova T.E.** Issledovanie reakcionnoj sposobnosti poverhnosti uglerodsoderzhashchego silikatnogo sorbenta rastitel'nogo proiskhozhdeniya [Investigation of the reactivity of the surface of carbon-containing silicate sorbent of plant origin] // *Izv. vuzov. Himiya i him. tekhnologiya [Proceedings of universities. Chemistry and chemical technology]*. 2021. Vol. 64. Iss. 11. Pp. 147-155. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6408 (In Russian).
9. **Thakur V., Sharma E., Guleria A., Sangar S., Singh K.** Modification and management of lignocellulosic waste as an ecofriendly biosorbent for the application of heavy metal ions sorption // *Materials Today: Proceedings*. 2020. V. 32. Part 4. Pp. 608-619, DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.756.
10. **Nikiforova T.E., Vokurova D.A., Sofronov A.R.** Extraction of copper ions by a sorbent based on flax fiber modified with L-arginine // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2022. Vol. 3, Iss. 3. Pp. 17-26. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5031/view> DOI: 10.52957/27821900_2022_03_17 (accessed 08.06.2024) (in Russian).
11. **Kajeiou M., Alem A., Mezghich S., Ahfir N.-D., Mignot M., Devouge-Boyer C., Pantet A.** Competitive and non-competitive zinc, copper and lead biosorption from aqueous solutions onto flax fibers // *Chemosphere*. 2020. No. 260. Pp. 127-505.
12. **Dey P., Mahapatra B.S., Juyal V.K., Pramanick B., Negi M.S., Paul J., Singh S.P.** Flax processing waste – A low-cost, potential bio sorbent for treatment of heavy metal, dye and organic matter contaminated industrial wastewater // *Industrial Crops & Products*. 2021. No. 174. Pp. 114-195.
13. **Razak M.R., Yusof N.A., Aris A.Z., Nasir H.M., Haron Md.J., Ibrahim N.A., Johari I.S., Kamaruzaman S.** Phosphoric acid modified kenaf fiber (K-PA) as green adsorbent for the removal of copper (II) ions towards industrial waste water effluents // *Reactive and Functional Polymers*. 2020. V. 147. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104466.
14. **Liu Y., Qiao L., Wang A., Li Y., Zhao L., Du K.** Tentacle-type poly(hydroxamic acid)-modified macroporous cellulose beads: Synthesis, characterization, and application for heavy metal ions adsorption // *Journal of Chromatography A*. 2021. V. 1645. Pp. 462098. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462098.
15. **Hussain D., Khan S.A., Alharthi S.S., Khan T.A.** Insight into the performance of novel kaolinite-cellulose/cobalt oxide nanocomposite as green adsorbent for liquid phase abatement of heavy metal ions: Modelling and mechanism // *Arabian Journal of Chemistry*. 2022. V. 15. No. 7. P. 103925. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.103925.



16. **Krichevskiy G.E.** Chemical technology of textile materials: textbook for universities in 3 volumes. Vol. 1. Theoretical bases of technology. Fibres. Contaminants. Preparation of textile materials. - M. : RosZITLP, 2000. - 436 p. (In Russian).
17. **Yoshinari N., Kuwamura N., Kojima T., Konno T.** Development of coordination chemistry with thiol-containing amino acids // *Coordination Chemistry Reviews*. 2023. V. 474. P. 214857. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214857.
18. **Vasiliev V.P.** Analytical chemistry. In 2 volumes. Vol. 2. Physico-chemical methods of analysis: textbook for chemical-technological specialities of higher educational institutions. 6th ed. - Moscow: Higher School, 2004. - 383 p. (In Russian).
19. **Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A.** Equilibrium and kinetics of ion exchange. L.: Khimiya, 1970. 336 p. (in Russian).
20. **Ahnazarova S.L., Kafarov V.V.** Methods of experiment optimisation in chemical technology. Moscow: Vysshaya Shkola, 1985. 327 p. (in Russian).
21. **Tarasevich B.N.** IR spectra of the main classes of organic compounds // Reference materials. Lomonosov Moscow State University. Moscow, 2012. - 55 p. (In Russian).

Received 27.06.2024

Approved 28.07.2024

Accepted 30.08.2024



Scientific article

UDC 691.57

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-136-141

EFFECT OF DISPERSIONS ON THE VAPOUR PERMEATION RESISTANCE OF ACRYLIC SEALANTS

A.A. Shikunova, O.I. Nikolaeva

Anastasia Alekseevna Shikunova, Student; Olga Ivanovna Nikolaeva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia. *shikun-nastyia@yandex.ru*; *olgynja1975@mail.ru*

Keywords: sealants, acrylic dispersions, vapour permeation resistance, properties

Abstract. Currently, acrylic sealants are widespread due to their environmentally friendly materials, ease of use, and low cost. Their compositions are constantly being improved. It allows ones to improve their quality and reduce the cost by selecting new substances for their manufacture. We obtained acrylic sealants with changing polymer base. The authors used acrylic and styrene acrylic dispersions obtained by emulsion polymerisation. The basis for sealants production is the mechanical mixing of the components and their further dispersion in the Dispermat VLOK dissolver. The main parameter to be determined is the vapour permeability resistance of the material layer. According to research results, the nature of the polymer base, degree of its bonding, type and amount of the filler used affected on vapour permeability of the sealing material. Moreover, increasing in film former temperature, viscosity, and pH causes increasing in tensile strength. By comparing the sealant samples on the basis of dry residue, we found increasing of the Shore hardness in samples with lower % index.

For citation:

Shikunova A.A., Nikolaeva O.I. Effect of dispersions on vapour permeation resistance of acrylic sealants, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, Vol. 5(3), pp. 136-141 [online]. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>

Introduction

Nowadays, polymer-based sealants are important in many of industry. The main use is in construction and automotive industry for sealing windows, various seams, etc. Meanwhile, sealants are used for a wide range of household applications, such as sealing wall openings, door frames, etc. Acrylic sealants are highly demanded on the global market [1]. Indeed, they are the most environmentally friendly materials; simple in use and cost-effective ones. It makes them accessible to wider target groups. They are produced on the basis of aqueous dispersions of acrylic (co)polymers, which do not contain solvents and any toxic substances. Therefore, they are not harmful to human health [2-6].

The dispersion is the most productive method for obtaining acrylic sealants. Most of the properties of the finished product depend on the dispersion – physical and mechanical properties, vapour permeability, water absorption, etc. Acrylic dispersions are obtained by emulsion polymerisation [7, 8]. One of the main acrylic sealants parameters is vapour



permeability. It is used to assess the suitability of the sealant formulation for sealing joints. Vapour permeation resistance indicates how much water vapour passes through the surface of the sealant per unit of time. Any vapour permeability resistance parameters can be obtained by adjusting the thickness of the layer. According to the requirements for the inner layer, the vapour permeability resistance value should be at least $2.0 \text{ (m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Pa)/mg}$.

Nowadays, there is quite wide range of sealants based on acrylic dispersions on the market. However, vapour permeation resistance tests on known sealant brands showed low values in the range of $0.24\text{-}0.25 \text{ (m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Pa)/mg}$. These results ensured the development of a proprietary product with a given value of vapour permeability resistance, and the study of factors affecting this parameter.

Experimental part

To obtain sealants, we used a basic composition, the variable part was the polymer base (Table 1).

Table 1. General description of the sealant formulation

Component name	Content, %
Dispersions 1-14	38.44
Functional additives	0.85
Filler	54.91
Plasticiser	5.00
Thickening agent	0.80
Total	100.00

Styrene-acrylic (SA) and acrylic (A) dispersions by various domestic manufacturers were chosen as the polymer base. Tables 2 and 3 summarise the characteristics of these dispersions.

Table 2. Characteristics of industrial SA dispersions

Indicator	Number								
	1	2	4	7	9	10	11	12	14
Dry residue, %	50	50	59	57	50	57	50±1	50±1	49-51
MFFT, °C	5-7	0	<0	<0	20	<0	0	0	20
T _{gb} , °C	no	-7	-8	-6	32	-6	-31	-18	23
Brookfield viscosity, mPa·s	100-500	4,000-11,000	<500	150-1,200	8,000-15,000	500-1,500	500-1,500	500-3,000	5,000-16,000
pH	7.5-9.0	8	6.5-7.5	6.0-9.0	7.0-9.0	8	7.5-8.5	5.0-8.0	7.0-9.0
Particle size, nm	130	100	250-400	no	<100	no	150	no	no

Table 3. Characteristics of industrial A dispersions

Indicator	Number				
	3	5	6	8	13
Dry residue, %	60	69	48	65	62±1
MFFT, °C	<0	0-4	17	0-4	5-23
T _{gb} , °C	no	-43	13	-40	7
Brookfield viscosity, mPa·s	550-950	150-500	200-900	no	40-250
pH	7.5-8.5	6.5-8.5	7.5-8.5	4.0-5.0	6.4-7.2
Particle size, nm	200-400	no	no	no	no



The production of both styrene-acrylic and acrylic sealants was based on mechanical mixing of components and their further dispersion in a Dispermat VLOK dissolver with a capacity of 2 litres (motor power – 1000 W; adjustable working speed 20-6000 rpm) [9].

We put the weighed suspensions of dispersion (1-14) of functional additives (defoamer and dispersant) into the bowl; stirred them for 15 min at low speeds of the cutter and the dissolver shaft. We charged a certain amount of filler into the bowl after obtaining a homogeneous mass. At the same time, we kept the shaft speed in the lower range and increased the cutter speed depending on the viscosity of the reaction medium until the formation of a funnel was achieved. We stirred the substance for 30 minutes from the moment the funnel was formed until the sealant was homogeneous. Next, we added the thickener to the bowl at a shaft speed of 25-30 rpm. We switched on the cutter at full power and mixed for 40 minutes. The viscosity of the sealant began to increase strongly during this period. It causes its heating. Indeed, there was necessity to monitor the temperature up to 35 °C. We added plasticiser at a shaft and cutter frequency of 10-15 rpm and further mixing for 15 minutes. We discharged the prepared sealant out of the dissolver and conveyed it to the cartridges for storage.

We determined the vapour permeation resistance of sealants in accordance with GOST 25898-2012; tensile strength properties of sealants were determined according to GOST 21751-76; hardness of sealants was determined by Shore A on a hardness tester according to GOST 263-75.

Results and discussion

We used acrylic and styrene acrylic dispersions to produce sealants. A number of SA dispersions presented in Table 2 differ by their glass transition temperature (T_{gt}). It is an indicator for assessing styrene content in the dispersion: the higher is this value, the more styrene is in the dispersion, respectively. However, dispersions differ in viscosity and particle size.

The series of dispersions A, presented in Table 3, also differ in terms of the minimum film forming temperature (MTP) and T_{gt} . These indices show possible monomers in the dispersion composition and side chains of the polymer macromolecule. As the chain length of the macromolecule increases, the T_{gt} of the polymer increases; the hardness and relative elongation of the films grow due to the increasing degree of crystallinity of poly(meth)acrylates. Products obtained by copolymerisation of 'soft' monomers with low T_{gt} value (butyl and ethylhexylacrylate) with 'hard' monomers with high T_{gt} value (butyl and methyl methacrylate) are usually used for sealants. This combination allows ones to obtain copolymers with T_{gt} 0-40 °C [10-12].

Vapour permeability resistance is one of the main parameters assessing the suitability of the developed formulation of sealing material for joint sealing [13]. The essence of the method of its determination is to develop a stationary flow of water vapour through the sample under study and to determine this flow intensity. Indeed, for this test two samples of material with a square cross-section with a side size of 100 mm and a thickness of 5 mm were prepared. First, the water vapour flux density through the sample was determined for all sealants g (Tables 4, 5).

**Table 4.** Water vapour flux density through the sample for sealants (S) containing SA dispersion

Number	1S	2S	4S	7S	9S	10S	11S	12S	14S
$\Delta\tau$, h	24								
A, m ²	0.002								
Δm , mg	105.5	125	145	126.5	111	134	246	200	141
g, mg/(h·m ²)	1,850.2	2,192.2	2,543.0	2,218.5	1,946.7	2,350	4,305	3,516	2,472

Table 5. Water vapour flux density through the sample for sealants (S) containing A dispersion

Number	3S	5S	6S	8S	13S
$\Delta\tau$, h	24				
A, m ²	0.002				
Δm , mg	33.5	190.5	85.5	325.5	90
g, mg/(h·m ²)	587.5	3,340.9	1,499.5	5,708.5	1,578

By Tables 4 and 5, water vapour flux density through the sample g for sealant 3S containing acrylic dispersion is the lowest one. According to the requirements for the inner layer, the vapour permeability resistance value should be at least 2.0 (m²·h·Pa)/mg. Having determined the vapour permeation resistance of sealants with all dispersions, we have established that for sealant 3S this index is the highest – 2.38 (m²·h·Pa)/mg (Tables 6, 7).

Table 6. Vapour permeation resistance of sealants (S) based on A dispersions

Number	3S	5S	6S	8S	13S
Rv, (m ² ·h·Pa)/mg	2.38	0.41	0.78	0.28	0.87

Vapour permeation resistance in a number of SA dispersions grows with increasing T_{gt} , except for sealants 10S, 11S, and 12S (Table 7). This, in turn, is obviously directly related to the styrene content in the dispersion.

Table 7. Vapour permeation resistance of sealants (S) based on SA dispersions

Number	1S	2S	4S	7S	9S	10S	11S	12S	14S
Rv, (m ² ·h·Pa)/mg	0.67	0.53	0.48	0.56	0.63	0.58	0.3	0.38	0.55

According to the research results, vapour permeability of the sealant material is influenced by the nature of the polymer base, its degree of bonding, and the type and amount of filler.

The absence of necessary data on physical and mechanical properties of acrylic sealants in the literature caused the conducting of experiments on their determination. The essence of the methods for determining tensile strength at break and relative elongation at break consisted in stretching samples at a constant rate at a given temperature before rupture, measuring the strength, elongation of the sample at break, and calculating the relative residual strain after rupture. Samples were cut in the form of blades 115 mm long, 19 mm wide and 2 mm thick. The Shore hardness was determined by measuring the resistance of the material to indentation. The test sample was a 6 mm thick parallel plane washer. Tables 8 and 9 summarise the results of the physical and mechanical properties of all sealants.

**Table 8.** Physical and mechanical properties of sealants (S) based on SA dispersions

Indicator	Number								
	1S	2S	4S	7S	9S	10S	11S	12S	14S
Tensile strength, N/mm ²	2.43	4.73	0.18	1.77	4.83	0.6	2.96	1.12	3
Relative elongation at break, %	136	71	103	145	54	148	116	118	94
Shore hardness	61	73	4	52	58	32	54	46	76

Table 9. Physical and mechanical properties of sealants (S) based on A dispersions

Indicator	Number				
	3S	5S	6S	8S	13S
Tensile strength, N/mm ²	1.85	0.67	5.68	2.04	2.6
Relative elongation at break, %	62	39	37	164	82
Shore hardness	66	35	70	48	60

Corresponding to the data obtained (Table 8), an increase in tensile strength was observed with increasing minimum film formation temperature, viscosity and pH. It is probably related to the increase in styrene content in the dispersion. Relative elongation at break compared to the strength values decreases.

Comparing the samples in terms of dry residue, we conclude that the sealants with lower % have better strength properties. Shore hardness also increases for samples with lower % of dry residue in the dispersions.

Conclusions

Hence, since the indicator 'resistance to vapour permeation' is one of the main ones for sealing materials used for sealing seams of various assemblies. Therefore, quality assessment of the developed formulation was determined by this indicator. The impact of dispersion type, their physical and mechanical properties on the vapour permeation resistance of sealants was investigated. As a result, the optimum sealant formulation, 3S, was selected. It had higher vapour permeation resistance of 2.38 (m²·h·Pa)/mg.

References

1. **Klosowski, Jerome.** Germetiki: sostav, svojstva, primeneniye: spravochnik [Sealants: composition, properties, application: a reference book] / Jerome Klosowski, Andreas T. Wolf; English translation of the 2nd edition edited by O. A. Eliseev. Saint-Petersburg : Profession : TSOP 'Professiya'. COP 'Profession', 2022. 583 p. (In Russian).
2. **Ivashchenko Y.G., Fomina N.N., Ismagilov A.R.** Analiz stiroi-akrilovykh dispersij kak svyazuyushchih dlya krasok stroitel'nogo naznacheniya [Analysis of styrene-acrylic dispersions as binders for construction paints] // *Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova [Bulletin of V.G. Shukhov Belarusian State Technical University]*. 2018. No. 1. Pp. 6-10. DOI: 10.12737/article_5a5dbd2d492241.03354026 (in Russian).
3. **Akaeva T.K., Kozlov V.A.** Himiya i tekhnologiya plenkoobrazuyushchih veshchestv: Laboratornyj praktikum. [Chemistry and technology of film-forming substances: Laboratory practice]. Ivanovo State Chemical-Technological University; Ivanovo, 2008. 100 p. (in Russian).
4. **Kubal Michael T.** Construction Waterproofing Handbook. USA. The McGraw-Hill Companies. 2008. 656 p.
5. **Imamutdinov I.V., Galimzyanova R.Yu., Khakimullin Yu.N.** Germetiki na osnove elastomerov [Elastomer-based sealants] // *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Technological University]*. 2015. Vol. 18. No. 6. Pp. 69-74 (in Russian).



6. **Aronovich D.A., Khamidulova Z.S., Muroh A.F.** Sovremennye razrabotki NII polimerov v oblasti akrilovykh kleevykh materialov [Modern developments of the Research Institute of Polymers in the field of acrylic adhesive materials] // *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika [News of Materials Science. Science and Technology]*. 2016. No. 2(20). Pp. 64-71 (in Russian).
7. **Müller B., Poth W.** Lakokrasochnye materialy i pokrytiya. Principy sostavleniya receptur [Coatings and paints. Principles of compounding]. Moscow: Paint Media. 2007. 237 p. (in Russian)
8. **Kuleznev V.N., Shershnev V.A.** Khimiya i fizika polimerov [Chemistry and physics of polymers]. 2nd edition, rev. and suppl. Moscow : Kolos. 2007. 367 p. (In Russian).
9. **DePompei Michael F., Hernandez Pamela K.** (1991) Acrylic sealant composition and methods relating thereto, 5077360 US.
10. **Ivanchev S.S., Kuchanov S.I., Lebedev A.V., Eliseeva V.I.** Emul'sionnaya polimerizaciya i ee primenenie v promyshlennosti [Emulsion polymerisation and its application in industry]. Moscow : Khimiya [Chemistry]. 1976. 239 p. (In Russian).
11. **Berlin A.A., Korolev G.V., Kefeli T.Y., Sivergin Y.M.** Acrylic oligomers and materials based on them. Moscow : Khimiya [Chemistry]. 1983. 232 p. (In Russian).
12. **Petrie Edward M.** Handbook of adhesives and sealants. The McGraw-Hill Companies. 2020. p. 784.
13. **Reitlinger S.A.** Pronicaemost' polimernykh materialov [Permeability of polymeric materials]. Moscow : Khimiya Chemistry. 1974. 186 p. (In Russian).

Received 02.07.2024

Approved 28.07.2024

Accepted 30.08.2024



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

ТОМ 5, ВЫПУСК 3, 2024