

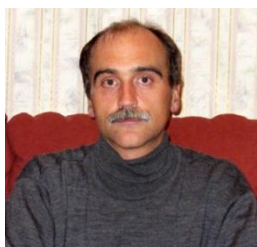
УДК 547.718

Е.В. Степанова, А.И. Степанов

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА 1,3,3-ТРИНИТРОАЗЕДИТИНА (TNAZ)*

(Российский государственный гидрометеорологический университет)
e-mail: stepanoff@pisem.net

1,3,3-Тринитроазетидин (TNAZ) представляет собой перспективное бризантное плавкое ВВ, более мощное и экологичное, чем традиционно используемый в этих целях 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ). В обзоре рассмотрены основные физико-химические свойства TNAZ и предложенные к настоящему времени подходы к его синтезу.



Степанов Андрей Игоревич –

ст. преп. кафедры химии природной среды РГГМУ, нач. технол. лаборатории ФГУП «СКТБ «Технолог» Минобрнауки РФ.
Область научных интересов: экологическая химия, химия гетероциклических соединений, химия энергоемких соединений, химия биологически активных веществ.
E-mail: stepanoffai@yandex.net,
тел.: +7(812) 244-73-68



Степанова Елена Владимировна –

к.г.н, доцент кафедры химии природной среды РГГМУ
Область научных интересов: экологическая химия, гидрохимия, антропогенная химия атмосферы, химия гетероциклических соединений.
E-mail: stepanoff@pisem.net,
тел.: +7(812)3725087 доб. 2459, 2429

Ключевые слова: 1,1,3-тринитроазетидин, азетидин, гетероциклические соединения, нитросоединения, энергоемкие соединения

ВВЕДЕНИЕ

Синтезированный в 1863 г. [1] 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ, TNT) и в настоящее время остается одним из наиболее распространенных безопасных плавких бризантных ВВ. Однако ТНТ очень медленно разлагается в условиях окружающей среды, оказывая при этом токсичное и мутагенное воздействие [2]. Ощутимое содержание ТНТ можно обнаружить поблизости заброшенных карьеров и шахт, в районах заброшенных военных баз и там, где велись боевые действия [3-5]. Выраженная токсичность ТНТ, а также продуктов его взрывного превращения, обусловили необходимость поиска и разработки методов синтеза альтернативных плавких ВВ [6, 7]. Одним из перспективных кандидатов для замены ТНТ [8] явля-

ется 1,3,3-тринитроазетидин (TNAZ) (1) – более мощное, чем ТНТ плавкое бризантное ВВ, чувствительность которого к механическим воздействиям ниже большинства нитраминнов [9].

Методы синтеза TNAZ

Во второй половине XX века было описано достаточно большое количество производных азетидина [10], однако единственным известным нитропроизводным азетидинового ряда был 1-нитроазетидин [11]. Достаточно широко используемая конденсация Манниха с нитроспиртами в получении циклических соединений, включающих как C-нитро, так и N-нитро группы [12-14], не позволяет получать малые циклы [15]. Вследствие этого все известные пути синтеза TNAZ включают несколько стадий и приводят к получению целевого продукта с небольшим суммарным выходом, трудно поддаются масштабированию [16-18]. Ни-

* Обзорная статья

же рассмотрены существующие к настоящему времени подходы к синтезу TNAZ.

Процесс Fluorochem (Великобритания)

Первый способ получения TNAZ был разработан в 1983 г. в лабораториях Fluorochem Арчибальдом и Баумом [19, 20], суммарный выход продукта не превышал 5%. Стратегия синтеза заключалась в последовательном введении C-нитрогрупп в молекулу замещенного в 3-м положении азетидина и завершалась итоговым введением N-нитрогруппы (схема 1).

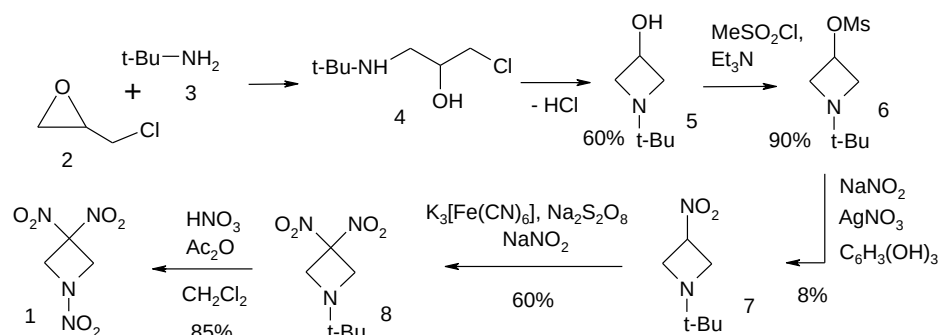


Схема 1. Процесс Fluorochem получения TNAZ
Scheme1. Fluorochem process of TNAZ preparation

В качестве стартовых компонентов для формирования азетидиновой структуры были выбраны эпихлоргидрин **2** и *трет*-бутиламин **3**. Конденсация протекал через промежуточное образование 1-*трет*-бутиламино-3-хлорпропан-2-ола **4** (схема 1), который далее самопроизвольно циклизовался с отщеплением HCl в *N*-*трет*-бутил-3-гидроксиазетидин **5** [21, 22].

Показано, что подобные реакции успешно протекают только в том случае, если их проводят с достаточно пространственно затрудненными аминами, однако выход целевого продукта составляет 20-34%. Использование в качестве растворителя толуола и трифторуксусной кислоты в качестве катализатора [23] позволяет значительно сократить время проведения реакции и повысить выход целевого продукта, при этом большая часть 1-*трет*-бутил-3-азетидинола **5** выпадет из реакционной массы в виде гидрохлорида с приемлемой для проведения дальнейшего синтеза степенью чистоты (около 90%). В другом варианте синтеза первую стадию проводят в гексане, а циклизацию полученного соединения **4** осуществляют в ацетонитриле [24], выход азетидинола **5** составляет около 60%. В качестве одного из вариантов получения *N*-замещенных 3-азетидинов (в том числе и пространственно незатрудненных) был также предложен способ, включающий перегруппировку *N*-алкил-2,3-эпоксипропиламинов в *N*-алкил-3-азетидинолы, протекающую при кипячении соответствующих 2,3-эпксиаминов в ацето-

нитриле с избытком триэтиламина в течение 12-24 ч [25]. *N*-Алкил-2,3-эпоксипропиламины получают взаимодействием эпихлоргидрина с аминами в пропанол-2 в качестве растворителя. Согласно данному методу азетидинов **5** может быть получен с суммарным выходом, превышающим 80%, при использовании пространственно незатрудненных аминов выход падает до 40-50%.

Поскольку гидроксогруппа не является уходящей группой в реакциях нуклеофильного замещения, то на следующем этапе синтеза пред-

полагается проведение ее трансформации в более нуклеофугную группу, которую далее можно было бы заместить на нитрогруппу. В случае 3-замещенных азетидинов использование соответствующих тозилатов или галогенпроизводных приводит к неудовлетворительным результатам в силу

протекания ряда побочных процессов (раскрытие и сужение цикла), а также невысоким выходам целевого продукта [26-28]. Замещение соответствующих мезильных производных приводит к более приемлемым результатам [26]. Тем не менее, выход нитропроизводного **7** из мезилата **6** составляет всего 8%. Столь низкий выход продукта объясняется нестабильностью в растворе образующегося нитропроизводного **7**, а также низкой скоростью протекания реакции замещения, проведение которой требует 48 ч при 0 °С. Нестабильность **7** не позволяет повысить температуру проведения реакции, а также использовать более полярные растворители, например, ДМФА. Введение второй нитрогруппы в молекулу осуществляется проведением окислительного нитрования по Каплану-Шехтеру [29] NaNO₂ в присутствии AgNO₃ с выходом 39%, либо NaNO₂ в присутствии гексацианоферрата(III) калия и персульфата натрия по методу Гракаукаса [30] с выходом **7** до 60%. При нитровании тетранитрометаном или в системе K₃[Fe(CN)₆]/NaNO₂ выход динитропроизводного **8** не превышает 10% [19]. Нитролиз *трет*-бутильной группы проводят в системе HNO₃/Ac₂O в среде CH₂Cl₂. Совершенствование технологии и подбор оптимальных условий проведения процесса позволил довести выход почти до 20%, тем не менее, на каждый килограмм полученного продукта образуется около 1200 кг отходов, включающих большое количество галогенсодержащих растворителей (хлористый метилен и фреоны) [31]. Самой слабой стадией, определяющей суммарный выход TNAZ и лимитирующей применение про-

цесса, является стадия превращения мезилата **6** в нитроазетидин **7**, которая протекает с малым выходом и требует в качестве источника нитрит-ионов использования нитрита серебра в присутствии флороглуцина. Несмотря на свои недостатки, процесс Fluorochem был использован для наработки нескольких сотен килограммов TNAZ для проведения военных испытаний [31].

Метод Паритоша Дава

Теоретически для синтеза TNAZ представляется привлекательной схема синтеза, включающая окисление гидроксильной группы азетидин-3-ола **5** до кето-группы, с последующим оксимированием и нитрованием (схема 2).

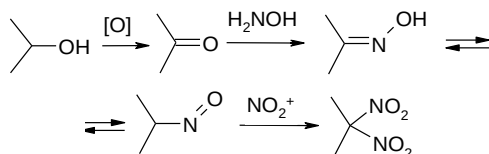


Схема 2. Получение гем-динитро соединений из вторичных спиртов
Scheme1. Synthesis of gem-dinitroalkanes from secondary alcohols

Предполагаемая схема синтеза сразу сталкивается с двумя трудностями [32]: сложностью подбора подходящего окислительного агента для окисления гидроксильной группы до кетогруппы без раскрытия азетидинового цикла, а также самоконденсацией 1-алкилазетидин-3-онов с электрон-донорными заместителями при атоме азота цикла с образованием смеси продуктов совместной димеризации и тримеризации. (Тем не менее, в работе Шехтера [33] отмечено, что при использовании в качестве окислителей систем ДМCO/(COCl)₂, ClS(CH₃)₂SCl или ДМCO/P₂O₅ в CH₂Cl₂ азетинол **5** возможно окислить до 1-*трет*-бутилазетидин-3-она, последующее оксимирование и нитрование которого приводит к получению 1-*трет*-бутил-3,3-динитроазетидина **8** с выходом 55%. Однако подробности проведения синтеза не сообщаются.)

Паритош Дав в пат. США [34] предложил при получении TNAZ для предотвращения самоконденсации 1-алкилазетидин-3-онов использовать замену *трет*-бутильной группы на электроноакцепторный заместитель: ацетильную или нитро группу [34, 35] (схема 3).

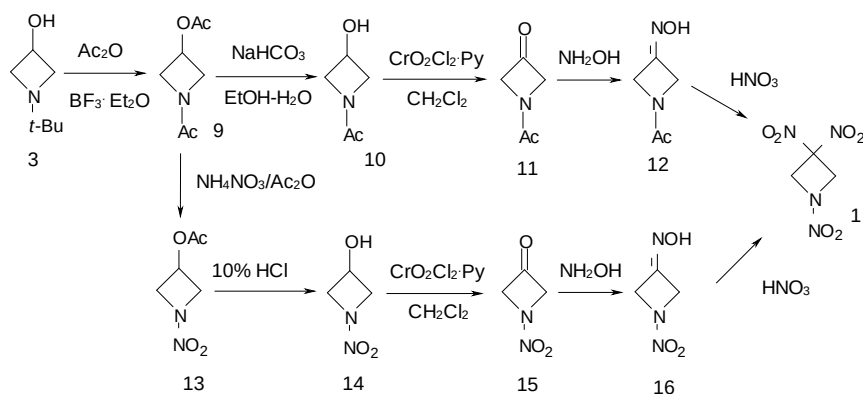


Схема 3. Синтез TNAZ по методу Паритоша Дава
Scheme 3. Paritosh-Dove TNAZ synthesis

Автор предполагает весьма высокий выход TNAZ, но, к сожалению, приводит только идею стратегии синтеза без раскрытия подробностей проведения процесса и выходов целевых продуктов.

Процесс Университета Флориды для синтеза TNAZ

Исследователями Университета Флориды (США) был предложен альтернативный путь синтеза TNAZ [37], в котором в качестве исходных компонентов используются эпихлоргидрин **2** и бензгидриламмин **17** (схема 4). Выбор бензгидриламина в качестве синтона обусловлен тем фактом, что соответствующий *N*-бензгидрилазетидин-3-он **20** (*t*_{пл.} 82 °C) является одним из малочисленных азетидин-3-онов, стабильных при обычных условиях.

Исходное производное азетидина – 1-бензгидрилазетидин-3-ол **18** получен по методу Андерсона [38] с выходом около 50%. Окисление гидроксильной группы соединения **18** до кетогруппы выполнено с помощью таких окислительных систем, как например, комплекс SO₃-Py, CrO₂Cl₂, CrO₃. Оксим **21** не удается превратить с помощью окислительного нитрования в целевой продукт **1** [20]. Однако в литературе описан [39, 40] ряд успешных синтезов TNAZ окислительным нитрованием оксима *N*-тозилазетидин-3-она **26**, для получения которого авторы метода последовательно использовали гидрогенолиз соединения **18**, тозилную защиту аминогруппы полученного амина **22**, окисление полученного с выходом 78% в расчете на исходный продукт **18** *N*-тозилазе-

тидин-3-ола **23** в соответствующий кетон **25** и затем его оксимирование до оксима **26**. *N*-Тозилазетидин-3-он **25** также может быть получен из *N*-бензгидрилазетидин-3-она **20** посредством гидрогенолиза/тозилирования с выходом 52% в расчете на **20**.

Высокая стоимость используемого в синтезе бензгидриламина (порядка 1 USD/г – Tokyo Chemical Industry Co.) значительно снижает ком-

мерческую применимость предложенного метода.

Следует также отметить, что непосредственное взаимодействие амида *n*-толуолсульфокислоты с эпихлоргидрином оказалось непригодным для формирования азетидинового цикла поскольку приводит к образованию восьмичленной гетероциклической системы [41] – 1,5-дитозил-[1,5]диазокан-3,7-диола **28** (схема 5).

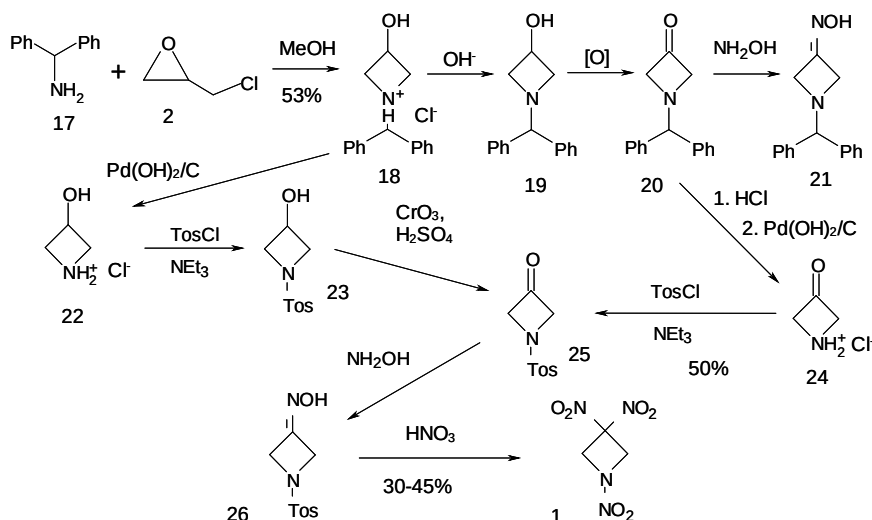


Схема 4. Синтез TNAZ, предложенный Университетом Флориды
Scheme 4. TNAZ synthesis proposed with Florida University

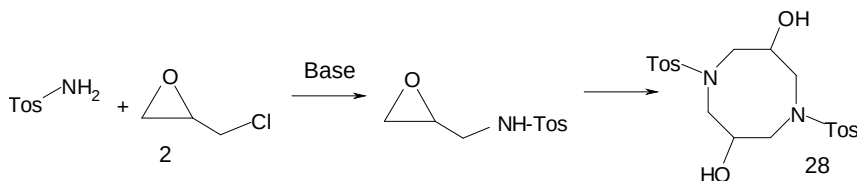


Схема 5. Реакция *p*-толуолсульфамида с эпихлоргидрином
Scheme 5. Reaction of *p*-toluenesulfonamide with epichlorohydrine

Процесс совместного проекта Городского университета г. Нью-Йорка и Геоцентра Инкорпорейшн (США)

Основная идея синтеза заключается в получении промежуточного оксима *N*-тозилазетидин-3-она **26** или аналогичного соединения, в которое при окислительном нитровании одновременно можно ввести $N\text{-NO}_2$ и $C(\text{NO}_2)_2$ группы (схема 4, **26**→**1**). *N*-Тозилазетидин-3-он **25** может быть получен рядом методов, включающих приведенные выше на схеме 4, а также разложением 1-диазо-3-тозиламино-пропан-2-она **27** в присутствии солей меди [41] (схема 6).

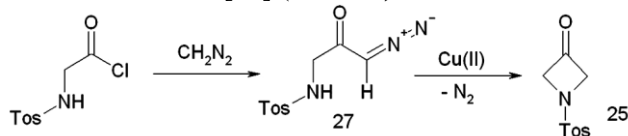


Схема 6. Получение *N*-тозилазетидин-3-она через разложение диазокетона
Scheme 6. *N*-Tosylazetidine-3-on preparation by diazoketone decomposition

Специалисты Городского университета г. Нью-Йорка и Геоцентр Инк. (США) [40] в качестве исходного компонента для построения азетидиновой структуры использовали 1,3-дизамещенные-2-пропанола: 3-амино-1,2-пропандиол **29** и 1,3-дибром-2-пропанол **30**. Проведение циклизации промежуточных продуктов синтеза с образованием азетидиновой системы оказывается возможным только при условии защиты 2-гидроксогруппы объемным заместителем, в частности использованием *tert*-бутилдиметилсилильной защиты (*t*-BDMSi) (соединения **32** и **33**) (схема 7).

Дальнейшее превращение 1-тозил-3-азетидинола **23** в TNAZ (**1**) было проведено аналогично предложенному Университетом Флориды методу (схема 4). Окислительное нитрование оксима **26** предложено проводить в различных нитрующих системах, включающих 99% HNO_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , $\text{P}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$, $\text{As}_2\text{O}_3/\text{HNO}_3$ и т.д., в качестве растворителя используют различные хлоралканы. На

стадии нитрования выход не превышает 50%. Основным недостатком разработанного метода, по-видимому, заключается в сравнительно высокой цене *t*-BDMSiCl (0.5 USD/г, SynQuest Laboratories, Inc.), а также в необходимости проведения дополнительных стадий очистки получаемых промежуточных продуктов.

Для защиты гидроксигруппы соединения **30** были также использованы тетрагидропиранильная или триметилсилильная группы; в этом случае окисление гидроксо-группы азетидинола **25** до кето-группы проводили 2-иодокси-бензойной кислотой [42] (выход 94%) (для окисления *N*-третбутил- **3** и *N*-ацетил-3-азетидинолов **9** 2-иодоксибензойная кислота оказалась неэффективна).

Показано, что для получения азетидинона **25** возможно использовать циклические кетали 1,3-дибромацетона [43] (схема 8).

Авторами последнего метода отмечено, что нитрование оксима **26** азотной кислотой сопровождается побочным процессом его дезоксимирования (схема 9). Так в избытке HNO_3 в CH_2Cl_2 главным продуктом реакции **26** является 1-нитро-3-азетидинон **15** (36%), обработка оксима **26** эквимолекулярным количеством HNO_3 приводит к получению димера 3-нитро-3-нитрозо-1-тозилазетидина **37**, который затем можно окислить до 3,3-динитро-1-тозил-азетидина **38** с помощью трифторнадуксусной кислоты.

Процесс синтеза TNAZ совместного проекта Университета Северного Техаса и Аэроджет (США)

В рамках совместного проекта Университета Северного Техаса и Аэроджет (США) в основу нового подхода к синтезу TNAZ [44-46] (схема 10) положена чрезвычайно высокая химическая активность 1-азабицикло-[1.1.0]бутана **42**, кото-

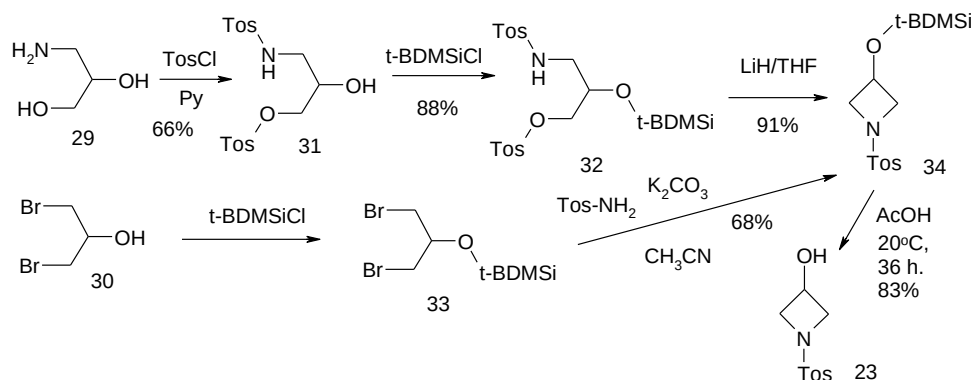


Схема 7. Синтез 1-тозил-3-азетидинола (23) совместного проекта Городского университета г. Нью-Йорка и Геоцентр Инк.
Scheme 7. The joint project of City University of New York and GeoCentr Ink for 1-tosylazetidino-3-on preparation

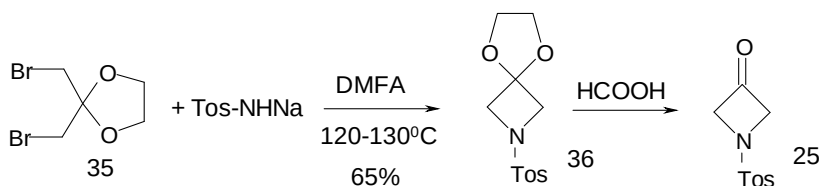


Схема 8. Получение *N*-тозил-3-азетидинона (25) из кетала 1,3-дибромацетона
Scheme 8. Preparation of *N*-tosylazetidino-3-on from 1,3-dibromoacetone ketal

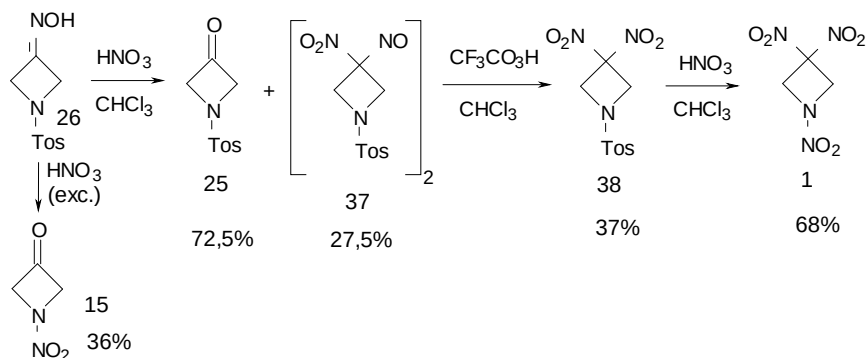


Схема 9. Нитрование оксима 1-тозил-3-азетидинона (26)
Scheme 9. 1-Tosylazetidino-3-on oxime nitration (26)

рый легко вступает в реакции присоединения по сильно напряженной C(3)-N σ-связи различных реагентов типа *E-Nu* [47, 48], что позволяет использовать его в синтезе ряда азетициновых производных [49].

Ключевой продукт синтеза – 1-азабицикло[1.1.0]бутан **42** – представляет собой сравнительно устойчивое без доступа воздуха соединение с $T_{\text{кип}}$ 51°C [47], получаемое с выходом 7% при дегидробромировании соли **41** под действием сильных оснований. Бициклобутан **42** отгоняют по мере образования в виде азеотропной смеси с водой и улавливают в ловушку, охлаждаемую сухим льдом. Для получения соединения **42** существует также несколько альтернативных методов синтеза, например, исходя из аллиламина **45** и *N*-

хлорсукцинимид **46** [50], бромированием аллиламина до 2,3-дибромпропиламина **47** с последующим дигидробромированием в щелочной среде [51, 52], а также через ряд последовательно осуществляемых превращений 1-*tert*-бутил-3-азетицинола **5** [53-55] (схема 11).

Поскольку 3-алкилпроизводные 1-азабицикло[1.1.0]бутана, а также синтезируемые на их основе производные азетицина могут быть получены со значительно большим выходом [47] в качестве перспективного направления рассматривался синтез TNAZ из 3-этил-1-азабицикло[1.1.0]бутана **53**, присоединение к которому HNO_2 приводит к на порядок большему выходу соответствующего нитро-нитрозо азетицина **54**, чем в случае незамещенного аналога [44-46] (схема 12).

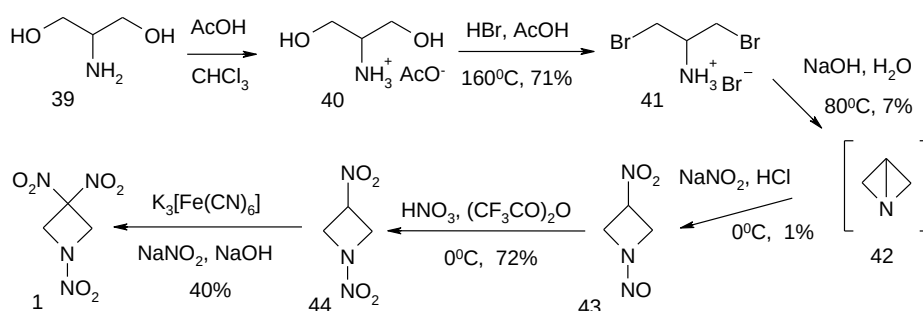


Схема 10. Синтез TNAZ через 1-азабицикло[1.1.0]бутан (**42**)
Scheme 10. Preparation of TNAZ through 1-azabicyclo[1.1.0]butane (**42**)

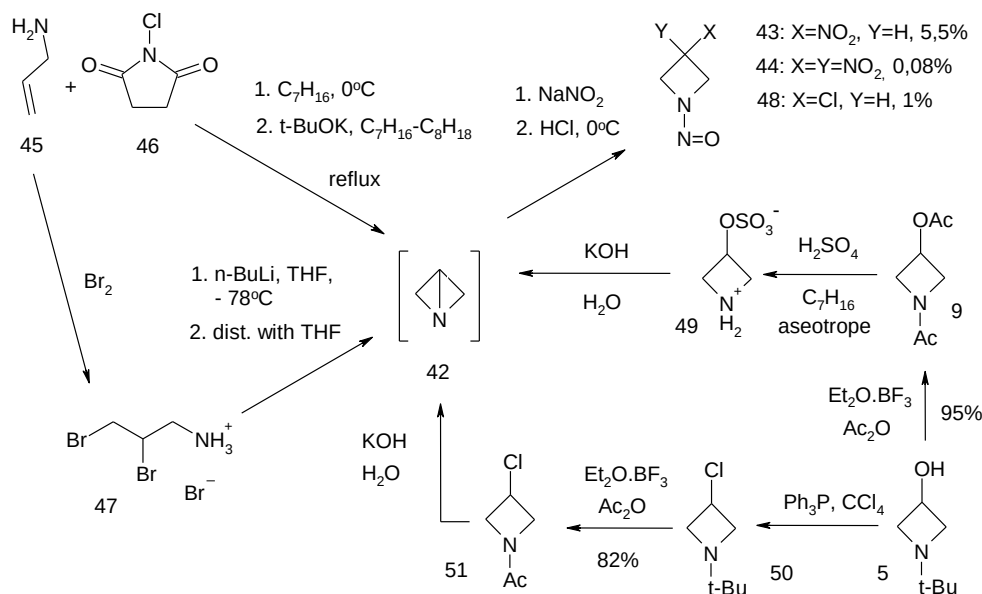


Схема 11. Способы синтеза 1-азабицикло[1.1.0]бутана (**42**)
Scheme 11. Methods of 1-azabicyclo[1.1.0]butane synthesis (**42**)

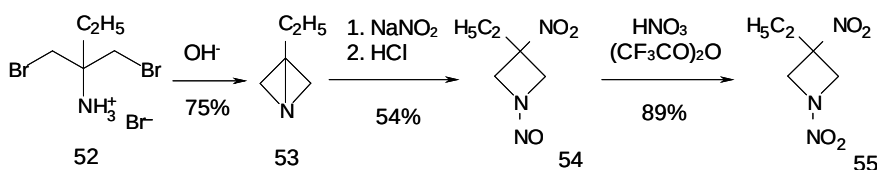


Схема 12. Взаимодействие азотистой кислоты с 3-этил-1-азабицикло[1.1.0]бутаном
Scheme 12. Interaction of nitrous acid with 3-ethyl-1-azabicyclo[1.1.0]butane

Взаимодействие 3-этил-1-азабицикло[1.1.0]бутана **53** с нитратом тетра-*n*-бутиламмония и ангидридом трифторметансульфокислоты [56] приводит к получению 1-нитро-3-этилиден азетидина **56**, озонлизом которого [46] получен 1-нитро-3-азетидинон **15** (схема 13), который рассмотрен выше (см. схему 3) в качестве одного из предшественников TNAZ.

Аналогичный метод был использован для получения TNAZ на основе более доступного исходного сырья – трис(оксиметил)аминометана **58** (суммарный выход 2%, схема 14). Синтез TNAZ проводят через промежуточное получение *N*-нитросоединений **61** и **62** [46] или *N*-ацилированных 3-бромметил-3-хлоразетидинов **65** [57]. Дегалогенирование/озонлиз последних приводит к образованию *N*-ацил-3-азетинонов **67** [46], кото-

рые через стадии оксимирования и нитрования превращены в 1,3,3-тринитроазетидин **1**.

Отметим, что присоединение N_2O_4 к соединению **60** приводит к смеси продуктов, среди которых были выделены эфиры азотной кислоты и замещенного азетил-3-ола, но не производные 3-нитроазетидина [58].

Метод Гарольда Шехтера

Гарольдом Шехтером из Университета штата Огайо (США) был предложен [59] интересный метод синтеза 1-*трет*-бутил-3-нитроазетидина **7** с использованием 2-нитроаллилацетата **68** (схема 15).

Общий выход нитроазетидина **7** составляет 45% в расчете на *трет*-бутиламин **3**. Синтез 2-нитроаллильных реагентов **68** осуществлен исходя из нитрометана и формальдегида (схема 16).

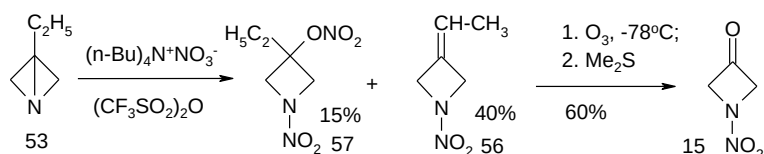


Схема 13. Синтез 1-нитро-3-азетидинона (**15**) из 3-этил-1-азабицикло-[1.1.0]бутана
Scheme 13. Synthesis of 1-nitro-3-azetidineone from 3-ethyl-1-azabicyclo[1.1.0]butane

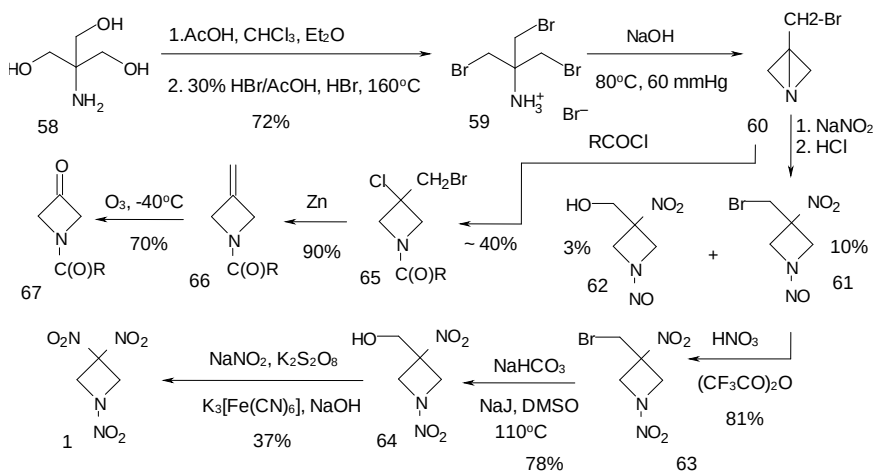


Схема 14. Получение TNAZ из трис(оксиметил)аминометана (**58**)
Scheme 14. Synthesis of TNAZ from tris(oxymethyl)aminomethane (**58**)

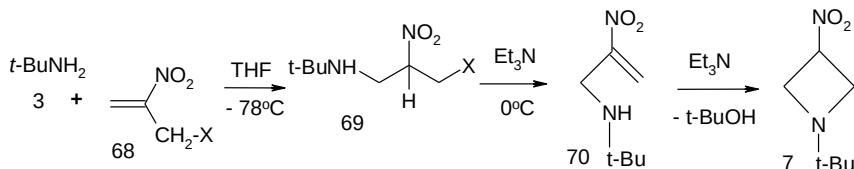


Схема 15. Получение 1-трет-бутил-3-нитроазетидина (**7**) X = OCOCH_3 , OCO-t-Bu
Scheme 15. Synthesis of 1-*трет*-buthyle-3-nitroazetidine (**7**) X = OCOCH_3 , OCO-t-Bu

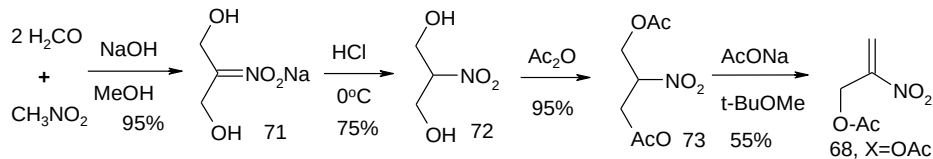


Схема 16. Получение 2-нитроаллилацетата (**68**, X = OAc)
Scheme 16. Synthesis of 2-nitroallylacetate (**68**, X = OAc)

Главные недостатки метода Шехтера связаны с необходимостью небезопасной перегонки нитроаллилацетатов **68** в высоком вакууме, в ходе которой часть продукта полимеризуется, а также проведением следующей стадии конденсации с *трет*-бутиламином при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Процесс синтеза TNAZ Лос-Аламосской национальной лабораторией (LANL-процесс)

Кобурном и Хискей (LANL) совместно с Аэроджет был разработан [59, 60] альтернативный оригинальному методу Арчибалда способ получения TNAZ, основанный на вполне доступном исходном сырье – трис(оксиметил)нитрометане **74**. Первоначально синтез включал семь основных стадий (схема 17), а выход целевого продукта составлял менее 1%. Конденсация триола **74** с 1,3,5-три-*трет*-бутилгексагидротриазином **75** приводит к образованию 5-гидроксиметил-5-нитро-1-*трет*-бутилтетрагидро-1,3-оксазина **76**, гидролиз которого в спиртовом растворе HCl приводит к раскрытию цикла и отщеплению одной молекулы CH_2O с образованием гидрохлорида 3-*трет*-бутиламино-2-гидроксиметил-2-нитро-1-пропано-

ла **77**. На следующей, ключевой стадии процесса авторами применена открытая в 1967 г. реакция Мицунобу [61]. В этом случае внутримолекулярная реакция замыкания дегидратации соединения **77** под действием трифенилфосфина и диэтилазодикарбоксилата (DEAD) приводит к образованию азетидина **78**. Введение второй нитрогруппы в полученный таким образом гидрохлорид 3-гидроксиметил-3-нитро-1-*трет*-бутилазетидина **78** проводилось в две стадии: в результате ретро реакции Анри под действием метоксильного аниона получена натриевая соль 3-нитро-1-*трет*-бутилазетидина **79**, окислительное нитрование которой в системе $\text{NaNO}_2/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ приводит к получению 3,3-динитро-1-*трет*-бутилазетидина **8**. Снятие *N*-*трет*-бутильной группы проводилось последовательными реакциями с бензилхлорформиадом и трифторметансульфокислотой. Соль 3,3-динитро-азетидина и метансульфокислоты **81** превращали в соответствующий нитрат **82** обработкой NH_4NO_3 в метаноле и далее нитровали до целевого продукта **1** смесью Ac_2O , 90% HNO_3 в присутствии ZnCl_2 .

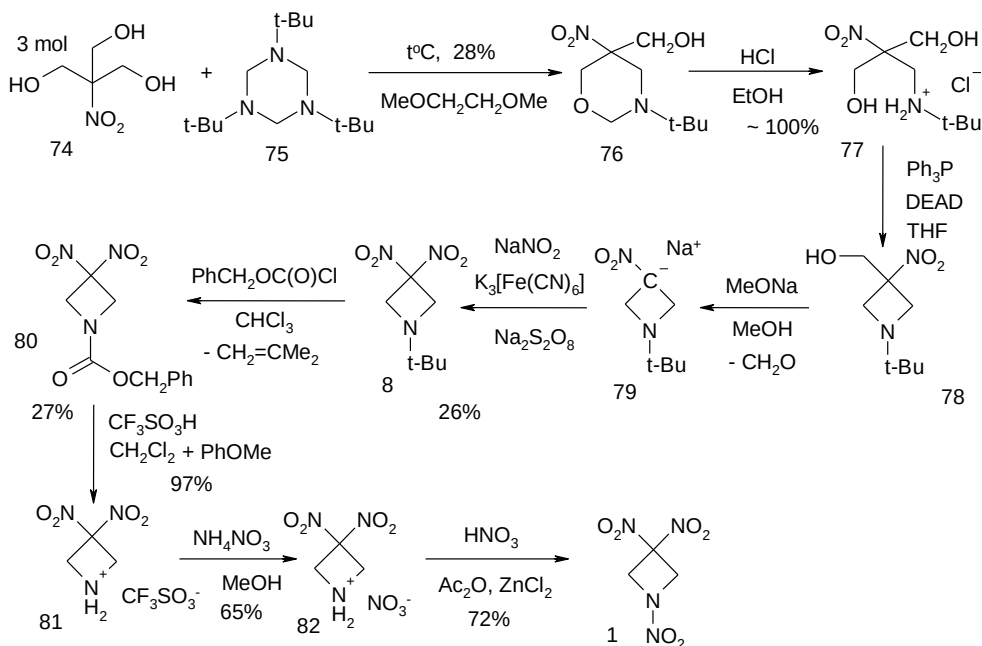


Схема 17. Процесс LANL синтеза TNAZ
Scheme 17. LANL process of TNAZ synthesis

В дальнейшем процесс LANL был в значительной мере оптимизирован [31, 62], при этом за счет снижения количества стадий процесса и увеличения выхода интермедиатов суммарный выход целевого продукта превысил 30% в расчете на нитрометан, что в свою очередь позволило получить TNAZ в полупромышленном масштабе (схема 18). Количество отходов на 1 кг целевого продукта по сравнению с оригинальным методом

Флюорохем было снижено в 10 раз (120 кг и 1200 кг соответственно).

При условии регенерации растворителей, а также проведения рецикла нитрующей системы в процессе LANL количество отходов может быть уменьшено до 15,7 кг/1 кг TNAZ. В этом случае отходы в основном ограничиваются устойчивым комплексом диизопропилгидразодикарбоксилата (DIAD-H_2) и трифенилфосфиноксида ($\text{DIAD-H}_2/$

/Ph₃PO) (образуется при проведении реакции Мицунобу), а также Na₂SO₄·10H₂O (образуется при проведении щелочного нитрования из Na₂S₂O₈). Весьма существенная стоимость диизопропилазодикарбоксилата (около 50% затрат на получение TNAZ по сырью) предполагает проведение процесса его регенерации. Обработка суспензии комплекса DIAD-H₂/Ph₃PO в системе вода/гексан газообразным хлором позволяет осуществить 96% регенерацию DIAD. DIAD переходит в гексан, а трифенилоксид образует осадок, легко удаляемый

фильтрованием. Дальнейшие пути оптимизации процесса связаны с проведением реакции окислительного щелочного нитрования соединения **78** до *гем*-динитропроизводного **7** в электрохимической ячейке в щелочной среде с использованием системы NaNO₂/K₃[Fe(CN)₆] [63]. При использовании регенерации DIAD и электрохимического окислительного нитрования предполагается снизить количество отходов на 1 кг TNAZ до величины порядка 3,7 кг.

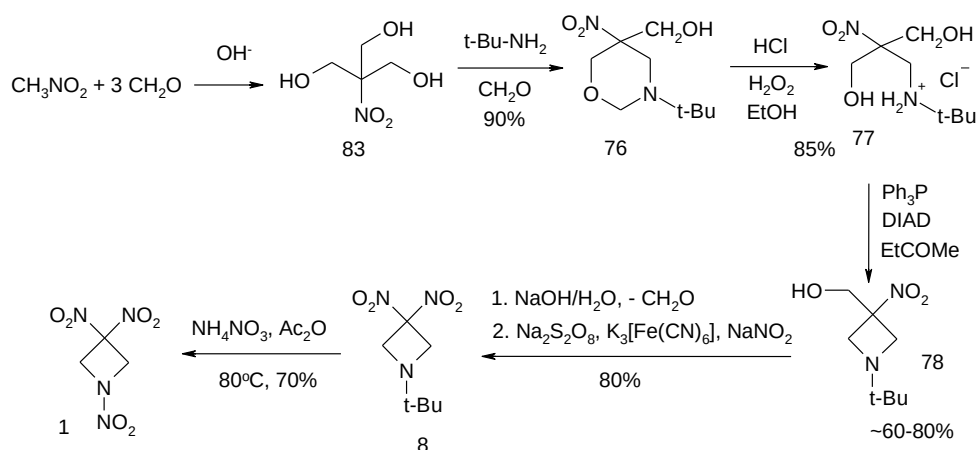


Схема 18. Оптимизированный процесс синтеза TNAZ по методу LANL
Scheme 18. Optimized LANL process of TNAZ synthesis

Особенности нитрования *N*-третбутил-3,3-динитроазетидина **8**

Для проведения реакции нитрования большинство авторов используют азотнокислую соль *N*-трет-бутил-3,3-динитроазетидина **8**. По-видимому, этот выбор обусловлен чисто технологическими причинами: при получении **8** окислительным нитрованием продукт отделяется от реакционной массы экстракцией CH₂Cl₂. Низкая температура плавления **7** (17-18 °C) не позволяет использовать кристаллизацию для его очистки, перегонка в вакууме также затруднительна (*t*_{кип.} 70-72 °C/0.2 мм), а использование препаративной хроматографии экономически нецелесообразно. Основность азетидина **8** позволяет получать его соли с сильными кислотами, в частности азотнокислая соль азетидина **8** выпадает в твердом виде (*T*_{пл.} 155 °C с разл.) при добавлении эквимольного количества HNO₃ к раствору азетидина в хлористом метиле при 0 °C [19]. Соль устойчива к действию 100% HNO₃ и серно-азотных смесей при комнатной температуре. Нитрование этой соли конц. HNO₃ является равновесным процессом, протекающим только при повышенной температуре (92-94 °C), через 24 ч конверсия составляет 90% [64]. Нитрование азетидина **8** изучено и в других нитрующих системах, включающих

NH₄NO₃/Ac₂O, N₂O₅, HNO₃/Ac₂O, (CF₃CO)₂O/HNO₃ [65]. С точки зрения выхода и экономичности предпочтительно использование системы NH₄NO₃/Ac₂O. Нитрование в системе NH₄NO₃/Ac₂O протекает с максимальной эффективностью в диапазоне температур 80-90 °C, оптимальное мольное соотношение **8**/Ac₂O = 1/25 моль.

Физико-химические свойства TNAZ

1,3,3-Тринитроазетидин (**1**) представляет собой мощное плавкое ВВ, превосходящее по своей производительности ТНТ примерно на 30% [16-18].

Ниже представлены некоторые физико-химические свойства TNAZ.

*T*_{пл.}, °C: 103-104 [20].

Δ*H*_{f, 298}⁰, кДж/моль: 8.79 [66]; 11.76 [67]; 33.64 [68]; 32.1 [69].

Стандартная энтропия, *S*⁰₂₉₈, Дж·моль⁻¹·К⁻¹: 463.4 [69]; 453 [70].

Плотность, г·см⁻³: 1.850 [62].

Теплота плавления, кДж·моль⁻¹: 27±3 [71]; 28.5±0.2 [72]; 26.84 [62]; 29.45±3.07 [73]; 30.3±0.3 [74]; 25.7 [75].

Теплота испарения, кДж·моль⁻¹: 74±10 [71]; 63.27 [76]; 66.8 [77].

Теплоемкость, *C*_p²⁹⁸, Дж·моль⁻¹·К⁻¹: 172.7 [69].

Растворимость, EtOH, г/100г: 6.53 (25 °C),

17.1 (52 °C) [78] (в статье приведены и другие данные по растворимости TNAZ в системе EtOH/H₂O).

Экзотерма термораспада, °C, DSC: 226 (начало разл.), 241.3 (максимум) [62]; 217 (начало разл.), 239.3 (максимум) [73] (начало экзотермы распада сильно зависит от массы образца).

Чувствительность к удару, h₅₀: 32 см/2.5 кг [63]; 28-32/2.5 кг [67].

Теплота взрыва, кДж·моль⁻¹: 1131.86 [68].

Троитовый эквивалент: 1.59 [68], где троитовый эквивалент = $Q_{\text{взр.}} \cdot V_{\text{взр.}} / (Q_{\text{(ТНТ)}} \cdot V_{\text{(ТНТ)}})$, Q – теплота взрыва, V – объем газообразных продуктов взрыва.

Вакуум-стабильность, мл·г⁻¹: 0.66 (48 ч, 100 °C) [63]; 0.01 (20 ч, 110 °C) [74].

Скорость детонации, м·с⁻¹: 8660 [18].

Вопросы чувствительности различных образцов TNAZ к механическим и температурным воздействиям подробно рассмотрены в работе [67].

Отмечено, что TNAZ может существовать в двух кристаллических модификациях [79]: стабильной с высокой плотностью и нестабильной с меньшей плотностью.

TNAZ заметно летуч при повышенных температурах, при 75 °C потеря в весе составляет 0.134% в мин., при 85 °C – 0.276% в мин., при 105 °C – 1.88% в мин. [73]. Давление паров расплавленного TNAZ подчиняется уравнению:

$\ln p = -7591/T + 11.33$, где p в МПа [80]

Летучесть TNAZ, а также существенная усадка при затвердевании его расплава (10-12% пористость) могут быть существенно снижены введением добавки N-метил-4-нитроанилина [81].

Спектры ядерного магнитного резонанса.

ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 5.2 (с, 4H, 2CH₂) [20];

ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 103.4 (C3), 63.4 (C2 и C4) [20];

ЯМР ¹⁵N, δ, м.д.: -16.7(C-NO₂), -20.5(N-NO₂), -228.7(CNC) [16]

Масс-спектр (70eV), m/z: 146[M-NO₂]⁺, 145[M-HNO₂]⁺, 116[M-NO₂-NO]⁺, 100[M-2NO₂]⁺, 99[M-HNO₂-NO₂]⁺, 68[M-2HNO₂-NO]⁺, 56, 54, 53, 52 (азетициновый цикл). Пик m/z 193 [M+1]⁺ был получен при использовании метода химической ионизации в метане [62]. Детально характер фрагментации молекулы TNAZ под действием электронного удара с использованием для идентификации путей образования осколочных ионов вплоть до ионов с m/z 26 методов изотопного замещения на D, ¹³C и ¹⁵N рассмотрен в работе [82].

ИК спектр TNAZ (табл. KBr) (ν (см⁻¹): 3036, 1596, 1540, 1332, 1278, 1016, 842, 762, 665) [62] (рисунок). Симметричность молекулы TNAZ приводит к относительной простоте его ИК спектра.

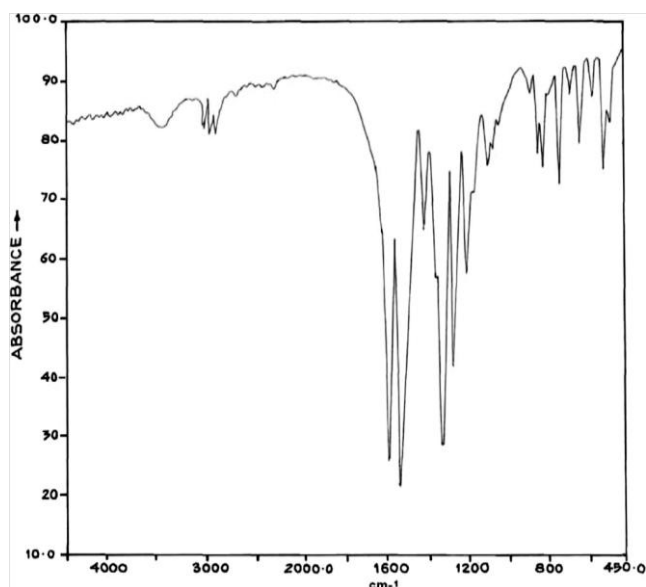


Рис. 1. ИК спектр TNAZ (табл. KBr), ν, см⁻¹ [62]

Fig. 1. IR spectrum of TNAZ (KBr pellet), ν, cm⁻¹ [62]

Экспериментальные и расчетные характеристические полосы поглощения в ИК спектре TNAZ приведены в таблице.

Таблица 1

Характеристические полосы поглощения в ИК спектре TNAZ, см⁻¹ [83]

Table 1. Characteristic bands of absorption in IR spectrum of TNAZ, cm⁻¹ [83]

Тип колебаний	Эксп.	MP2 6-31g	B3LYP 6-31g	FF
δ _{as} (CH ₂)	3028.3	3264.8	3188.4	3195.6
δ _{as} (CH ₂)	2979.4	3264.6	3188.2	3193.9
δ _s (CH ₂)	2907.4	3169.7	3120.1	3126.2
δ _{as} (C-NO ₂)	1593.2	1833.9	1693.0	1701.8
δ _{as} (N-NO ₂)	1585.6	1832.4	1690.2	1694.4
δ _{as} (C-NO ₂)	1589.2	1825.7	1682.2	1680.7
δ _s (CH ₂)	1458.7	1548.9	1525.3	1473.8
δ _s (CH ₂)	1441.5	1528.6	1505.3	1460.9
δ _{(CH₂)/δ_{as}(NCN)}	1362.8	1390.2	1427.1	1411.1
σ _{(NN)/δ_{(CH₂)/δ_{as}(NCN)}}	1329.5	1383.1	1382.7	1386.4
σ _{(NN)/δ_{as}(NCN)/δ_s(NO₂)}	1324.5	1351.4	1377.0	1380.6
ring/CH ₂	1276.7	1334.1	1309.3	1264.5
ring/CH ₂	1215.3	1258.8	1232.2	1208.4
ring/CH ₂	1039.9	1187.9	1064.8	1019.3
ring/CH ₂	905.8	938.4	919.1	936.6
NN/ring/CH ₂	864.8	886.6	869.8	885.9
ring/CH ₂	840.9	839.9	851.0	877.5
δ _{N-NO₂/CH₂}	817.2	820.3	823.1	824.2
δ _{N-NO₂/CH₂}	766.2	764.3	772.3	754.3
ring/δ _{C-NO₂/CH₂}	658.5	681.8	664.8	643.2

Длины связей и углы между ними в молекуле TNAZ рассчитаны с помощью рентгеноструктурного анализа [20, 63, 84]. Длина связи N-N нитроаминогруппы 0.1351 нм, связи C-NO₂ в положении 3 неэквивалентны (0.1517 и 0.1493 нм), азетициновый цикл деформирован, углы связей

C-C-C 90.3°, C-N(aza)-C 95.1°, N(aza)-C-C 86.5° и 86.6°.

Имеются достаточно обширные данные по эвтектическим смесям, образуемым TNAZ с другими ВВ. Так TNAZ образует эвтектические смеси с 2,4,6-тринитротолуолом [85] ($T_{пл}$ 60.6 °C/35.3 мол.% TNAZ); с *N*-нитрозо-3,3-динитроазетидином [86] ($T_{пл}$ 83.4 °C/58.4-63.0 мол.% TNAZ); с *N*-ацетил-3,3-динитроазетидином [79] (75.4 °C/63.8-64.9 мол.% TNAZ); с 1,3,5-тринитробензолом (TNB) [87] ($T_{пл}$ 68.4 °C/53.4, 63.6 °C /47.8 и 62.0 °C/45.6 мол.% TNAZ в зависимости от образующейся полиморфной модификации TNB); с 2,4,6-тринитротолуолом [88] ($T_{пл}$ 61.4 °C/31.5 мол.% TNAZ); с 1,3-динитро-3-(1',3'-динитроазетидин-3'-ил)азетидином [89] (90.9 °C/78.5 мол.% TNAZ); с 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазазациклогексаном (RDX) и 1-метил-2,4-динитроимидазолом [90] (95.5 °C/6.45 и 82.3 °C/37.75 мол.% TNAZ); с 1-азидо-3,3-динитроазетидином [91] (61 °C/35 мол.% TNAZ); с *N*-метил-*N*,2,4,6-тетранитроанилином (тетрилом), 3,4-динитро(4-фуразан-3-ил)фуросаном (DNTF), пентаэритриттетранитратом (PETN) [92] (79.2 °C/62.5, 78.7 °C/59.5, 88.5 °C /84.4 мол.% TNAZ), 2,4-динитроимидазолом и *N*-ацетил-3,3-динитроазетидином [93] (96.2 °C/97.67 и 74.2-78.9 °C/61.7-66.0 мол.% TNAZ). Имеется сообщение [94] по диаграммам плавкости тройных систем включающих TNAZ, 3,4-динитро(4-фуразан-3-ил)фуросан (DNTF), 2,4,6-тринитротолуол (TNT), циклотриметилентринитрамин (гексоген, RDX). Температуры плавления эвтектических смесей TNAZ/DNTF/RDX и TNT/TNAZ/DNTF состава 54.9/39.6/5.5 и 52.3/27.3/20.4 мол.% соответственно составляют 76.5 и 47.5 °C.

Совместимость TNAZ с рядом типичных ВВ рассмотрена, например, в работе [95]. TNAZ показывает хорошую совместимость с октогеном, гексогеном, хуже совместим с нитроцеллюлозой, пластидом типа C-2 (77% гексогена и эвтектической смеси из 12% динитротолуола, 5% тротила, 2.7% моноснитротолуола, 0.3% нитроцеллюлозы и 1% остаточного растворителя – диметилформамида), плохо совместим с нитроглицерином.

TNAZ негигроскопичен, с этой точки зрения его использование не представляет проблем [96]. Сообщается о возможности образования с молекулой воды молекулярного комплекса TNAZ [69].

В отличие от многих других ВВ TNAZ быстро разрушается в окружающей среде: его время полупревращения в почвах составляет величину менее суток [97].

Несмотря на наличие у TNAZ весьма привлекательных энергетических характеристик для использования в качестве плавкого энергоемкого

соединения в последние десять лет наблюдается постепенное угасание интереса к этому необычному соединению. В значительной степени этот факт объясняется не столько отсутствием рациональных методов получения TNAZ, пригодных для создания промышленной технологии его производства, сколько высокой стоимостью необходимых для проведения синтеза TNAZ реагентов. Современное состояние развития химии азетидина пока не позволяет найти экономически приемлемые пути получения TNAZ, которые могли бы сделать его конкурентоспособным по отношению к традиционно используемым дешевым, но значительно менее эффективным плавким ВВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wilbrand J.** // Liebig's Ann. 1863. Bd. 128. P. 178-179.
2. **Bolt H.M., Degen G.H., Dorn S.B., Plöttner S., Harth V.** // Rev. Environ. Health. 2006. V. 21. N 4. P. 217-228.
3. **Ashihmina O., Dubova L., Potapova K., Muter O.** // J. Int. Sci. Publ. Ecol. Safety. 2011. V. 5. Pt. 2. P. 97-109.
4. **Čenas N, Nemeikaitė-Čenienė A, Marozienė A, Šarlauskas J, Vilutienė V, Baublys J.** Explosives as toxic environmental pollutants: the level of contamination, toxicity and its mechanisms. EUExcert (Certifying Expertise in European Explosives Sector). 2001. P. 1-8.
5. **Kalderis D., Juhasz A.L., Boopathy R., Comfort S.** // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. N 7. P. 1407-1484.
6. **Ravi P., Badgujar D.M., Gore G.M., Tewari S.P., Sikder A.K.** // Prop. Explos. Pyrotech. 2011. V. 36. N 5. P. 393-403.
7. **Cao D., Li Y., Du Y., Wang J.** // Chin. J. Energet. Materials. 2013. V. 21. N 2. P. 157-165.
8. **Iyer S., Eng Y.S., Joyce M., Perez R., Alster J., Stec D.** Scaled-Up Preparation of 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ). // Proc. of the Joint International Symposium on Compatibility of Plastics and Other Materials with Explosives, Propellants, Pyrotechnics and Processing of Explosives, Propellants, and Ingredients. USA: San Diego. 1991. P. 80.
9. **Iyer S., Eng Y.S., Yoyee M., Perz R., Alster J., Stock D.** TNAZ based composition C-4 development. // The 11th Annual Working Group, Institute on Synthesis of High Density Materials USA: Kiamesha Lakes. 1992.
10. **Moore J.A., Ayers R.S.** Azetidines. // in: Chemistry of Heterocyclic Compounds: Small Ring Heterocycles. Pt. 2. V. 42. Ch.1. P. 1-217. Book Series: Chemistry of Heterocyclic Compounds: A Series of Monographs. John Wiley and Sons. Ed. Alfred Hassner. 1983. 656 p.
11. **Bumgardnekre C., McCallum I., Freeman J.P.** // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 4417-4419.
12. **Cichra D.A., Adolph H.G.** // Synthesis. 1983. P. 830-833.
13. **Feuer, H., Bachman, G.B., May W.** // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 5124-5126.
14. **Ritter H., Licht H.H.** // Prop. Explos. Pyrotech. 1985. V. 10. N 5. P. 147-150.
15. **Cromvell N.H., Phillips B.** // Chem. Rev. 1979. V. 79. P. 331-358.
16. **Jalový Z., Zeman S., Sućeska M., Vávra P., Dudek K., Rajić M.** // J. Energ. Mater. 2001. V. 19. P. 219-239.
17. **Watt D.S., Chiff M.D.** TNAZ Based Melt-Cast Explosives: Technology Review and AMRL Research Directions. Technical report DSTO-TR-0702. Defence Science and Technology Organization Document Control Data. Aeronautical and Maritime Research Laboratory. Australia: Salisbury. 1998. 32 p.

18. **Watt D.S., Chiff M.D.** Evaluation of 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ) – A High Performance Melt-Castable Explosive. Technical report DSTO-TR-1000. Defence Science and Technology Organization (DSTO). Weapons Systems Division Aeronautical and Maritime Research Laboratory. Australia: Melbourne. 2000. 37 p.
19. **Archibald T.G., Baum K.** Research in Energetic Compounds. Report No ONR-2-6. USA: Fluorochem. Arizona. 1984. 28 p.
20. **Archibald T.G., Gilardi R., Baum K., Gerge C.** // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 2920-2924.
21. **Gaerther V.R.** // Tetr.Lett. 1966. V. 39. P. 4691-4694.
22. **Gaerther V.R.** // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 2920-2924.
23. **Chung K.-H., Pyun D.-H., Chu C.-K.** // J. Korean Ind. Eng. Chem. 2006. V. 12. N 2. P. 224-228.
24. **Tetsuya O., Tatsuhiko K., Katsutada M.** // Chem. Pharm. Bull. 1974. V. 22. N 7. P. 1490-1497.
25. **Ho O.H., Yun R.C., Ho Y.C., Rai C.J.** // Synth. Commun. 2003. V. 33. N 24. P. 4297-4302.
26. **Gaerther V.R.** // J. Org. Chem. 1970. V. 35. N 11. P. 3952-3959.
27. **Higgins R.H., Behlem, F.M., Egli D.F., Kreymborg J.H., Cromwell N.H.** // J. Org. Chem. 1972. V. 37. N 3. P. 524-536.
28. **Chen T., Sanjiki T., Kato H., Ohta M.** // Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. V. 40. P. 2401-2404.
29. **Kaplan R.B., Shechter H.A.** // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 83. N 16. P. 3535-3536.
30. **Garver L.C., Grakauskas V., Baum K.** // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 1699-1702.
31. **Coburn M.D., Hiskey M.A., Archibald T.G.** // Waste Management. 1997. V. 17. N 2/3. P. 143-146.
32. **Dejaegher Y., Kuz'menok N.M., Zvonok A.M., By Kimpe N.** // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 29-60.
33. **Shechter H.** New Methods of Synthesis of 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ) // in: Scholarly Research in Explosives Research and Characterization, Final technical report. USA: Geo-Centers Inc. Newton Centre. 1993. P. 34-43.
34. **Dave P.R.** US Patent 5580988. 1996.
35. **Dave P.R.** US Patent 6121462. 2000.
36. **Dave P.R., Kumar K.A., Duddu R.** // J. Org. Chem. 2000. V. 65. N 4. P. 1207-1209.
37. **Katritzky A.R., Cundy D.J., Chen J.** // J. Heterocyclic Chem. 1994. V. 31. P. 271-275.
38. **Anderson A.G., Lok R.** // J. Org. Chem. 1972. V. 37. N 24. P. 3953-3955.
39. **Axenrod T., Watnick C., Yazdekhashti H. J.** // Org. Chem. 1995. V. 60. P. 1959.
40. **Dave P.R., Axenrod Th.** US Patent 5476951. 1995.
41. **Patjdeler W.W., Gapski G.R.** // J. Org. Chem. 1966. V. 31. N 1. P. 277-230.
42. **Singh A., Sikder N., Sikder A.D.** // Indian J. Chem. Sect. B. 2005. V. 44. N 12. P. 2560-2583.
43. **Makhova N.N., Ovchinnikov V.** New Variant of 1,3,3-trinitroazetidine Synthesis. // Proc. 11th Seminar New Trends in Research of Energetic Materials. Czech Republic: Pardubice. April 09-11. 2008. P. 638-640.
44. **Marchand A.P., Rajagopal D., Bott S.G., Archibald T.G.** // J. Org. Chem. 1994. V. 59. P. 5499-5501.
45. **Marchand A.P., Rajagopal D., Bott S.G., Archibald T.G.** // J. Org. Chem. 1995. V. 60. P. 4943-4946.
46. **Marchand A.P.** Improved Economical and Environmentally Benign Routs for the Large-Scale Synthesis of TNAZ // Final rept. 15 Sep 1996-31 December 1997. Report Number A196733, Contract Number N00014-96-1-1279. USA: University of North Texas. 1998. 77 p.
47. **Funke W.** // Chem. Ber. 1969. Bd.102. P. 3148-3158.
48. **Funke W.** // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1969. V. 8. P. 70-71.
49. **Yoshifumi I., Kana H., Nai K., Masaaki N., Kazuhiko H., Shigeki S., Motoo S., Yoshimitsu N.** // Chem. Pharm. Bull. 2008. V. 56. N 3. P. 346-556.
50. **Bartnic R., Cal D.** // Synth. Commun. 1998. V. 28. N 21. P. 3949-3954.
51. **Kazuhiko H., Toshio K., Yoshimitsu N.** // Heterocycles. 2000. V. 53. N 2. P. 447-452.
52. **Kazuhiko H., Shinsuke H., Toshio K., Yoshimitsu N.** // Heterocycles. 2002. V. 56. N 1-2. P. 433-442.
53. **Dave P.R., Archibald T.G.** US Patent 5824807. 1998.
54. **Dave P.R., Archibald T.G.** US Patent 6417373 B1. 2002.
55. **Sachs M.C.** Int. Patent WO 9636602. 1996.
56. **Adams C.M., Sharts C.M., Shackelford S.E.** // Tetr. Lett. 1993. V. 34. N 42. P. 6669-6672.
57. **Marchand A.P., Devasagayaraj A.** // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 4434-4441.
58. **Marchand A.P., Rajagopal D., Bott S.G., Archibald T.G.** // J. Org. Chem. 1994. V. 59. P. 1608-1612.
59. **Hiskey M.A., Coburn M.D.** US Patent 5336784. 1994.
60. **Coburn M.D., Hiskey M.A., Archibald T.G.** An Alternative Synthesis of 1,3,3-Trinitroazetidine // Los Alamos National Laboratory Report LA-CP-95-145. USA: Los Alamos. 1995.
61. **Mitsunobu O., Yamada M.** // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1967. V. 40. P. 2380-2382.
62. **Sikder N., Sikder A.K., Bulakh N.R., Gandhe B.R.** // J. Hazard. Mater. 2004. V. 113. P. 35-43.
63. **Lister T.E., Fox R.V.** US Patent 7713401. 2010.
64. **Archibald T.G., Carlson R.P.** Scale-up Procedures for TNAZ // in: Scholarly Research in Explosives Research and Characterization, Final technical report. USA: Geo-Centers Inc. Newton Centre. 1993. P. 144-163
65. **Xiong C., Jia S., Liu Q., Wang B., Huo H.** // Chinese J. Energ. Mater. 2010. V. 19. N 2. P. 139-142.
66. ICT Database of Thermochemical Values. 2004. Version 7.0.
67. **Simpson R.I., Garza R.G., Foltz M.F., Ornellas D.I., Utriev P.A.** Characterization of TNAZ. Rep. UCRL-ID-119572. Laurence Livermore Lab. USA: Livermore. 1994. 15 p.
68. **Akhavan J.** The Chemistry of Explosives. Royal Society of Chemistry. Great Britain: Cambridge. 2011. 193 p.
69. **Oftaden M., Selahvazi S., Keshavarz H.** // Central Europ. J. Energ. Mater. 2013. V. 10. N 2. P. 289-300.
70. **Wilcox C.F., Zhang Y.-X., Bauer S.H.** // J. Mol. Struct. (Theochem). 2000. V. 528. P. 95-109.
71. **Long G.T., Wight C.A.** // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 2791-2795.
72. **Konrad S., Doris K.** Synthesis and Properties of TNAZ // Proc. of 31th Annual Conf. ICT. Germany: Karlsruhe. 2000. p. 10/1-10/12.
73. **Sučeska M., Rajić M., Zeman S., Jalový Z.** // J. Energ. Mater., 2001. V. 19. N 2-3. P. 241-254.
74. **Zhang J., Hu R., Zhu Ch., Feng G., Long Q.** // Thermochem. Acta. 1997. V. 298. P. 31-35.
75. **Oxley J.C., Smith, J.L., Zheng W., Rogers E., Coburn M.D.** // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. N 24. P. 4375-4483.
76. **Bauer S. H., Zhang Y.** // J. Energ. Mater. 1999. V. 17. N 2-3. P. 161-176.

77. **Sušeska M., Rajiš M., Matečič-Mušaniš S., Zeman S., Jalový Z.** // J. Therm. Anal. Calorim. 2003. V. 74. N 3. P. 853-866.
78. **Zhang J., Hu J., Wang J., Chen L.** // J. Solution Chem. 2011. V. 40. N 4. P. 703-708.
79. **McKenney R.L., Stevens W.E., Floyd T.G.** // J. Energ. Mater. 1999. V. 17. N 2-3. P. 113-140.
80. **Sinditskii V.P., Egorshv V.Y., Berezin M.V., Rudakov G.F., Ladonin A.V., Katorov D.V.** // Propellants, Explos. Pyrotech. 2008. V. 33. P. 381-389.
81. **Aubert S.A., McKenney R.L., Reich R.F., Sprague C.T.** US Patent 5997668. 1998.
82. **Zheng W., Rogers E., Coburn, M.D., Oxley, J.C., Smith J.L.** // J. Mass Spectrometry. 1997. V. 32. P. 525-532.
83. **Wang X., Zhao L., Sun H.** // Chin. J. Energ. Mater. 2007. V. 15. N 6. P. 616-621.
84. **Schmid K., Kaschmieder D.** Synthesis and properties of TNAZ // Proc. 31st Int. Annual Conf. ICT[C]. Germany: Karlsruhe. 2000. P.10/1-10/12.
85. **McKenney R.L., Stevens W.E., Floyd T.G.** // J. Energ. Mater. 1998. V. 16. N 4. P. 245-277.
86. **McKenney R.L., Stevens W.E.** // J. Energ. Mater. 2002. V. 20. N 4. P. 291-308.
87. **McKenney R.L., Stevens W.E.** // J. Energ. Mater. 2000. V.18. N 4. P. 241-273.
88. **McKenney R.L., Tomas G.F., Stevens W.E.** // J. Energ. Mater. 1998. V. 16. N 4. P. 245-277.
89. **McKenney R.L., Tomas G.F., Stevens W.E.** // J. Energ. Mater. 1998. V. 16. N 1. P. 199-235.
90. **Shao Y.-H., Ren H.-N., Liu Z.-R.** // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101. N 3. P. 1135-1141.
91. **Katorov D.V., Rudakov G.F., Ladonin A.V., Zhilin V.F., Veselova E.V., Vyalova N.A.** // Centr. Europ. J. Energ. Mater. 2007. V. 4. N 1-2. P. 125-133.
92. **Liu Y., Liu Z., Yin C.** // Chin. J. Energ. Mater. 2004. V. 4. P. 227-230.
93. **Zhang G.** // Chin. J. Energ. Mater. 2002. V. 10. N 4. P. 174-177.
94. **Shao Y.H., Ren X.N., Liu Z.R., Zhang X.** // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. V. 103. P. 617-623.
95. **Zhang J., Hu R.** // Chin. J. Energ. Mater. 2001. V. 9. N.2. P.57-59;
96. **Sikder A.K., Sikder N.** // J. Hazard. Mater. 2004. V. A112. P. 1-15.
97. **Jenkins T.F., Bartolini C., Ranney T.A.** Stability of CL-20, TNAZ, HMX, RDX, NG, and PETN in moist, unsaturated soil // U.S. Army Engineer Research and Development Center, Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Technical report ERDC/CCREL TR-03-7. Germany: Hanover. 2003. 25 p.

Кафедра химии природной среды

УДК 542.954:547.794.3:547.729.9

Т.В. Кудаярова, Е.А. Данилова, М.К. Исляйкин

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРЕТ-БУТИЛЗАМЕЩЕННОГО МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ БИС(5-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)МЕТАНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ

(Ивановский государственный химико-технологический университет,)
e-mail: danilova@isuct.ru

Взаимодействием бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана с 4-трет-бутилфталонитрилом в среде фенола получено новое трет-бутилзамещенное макроциклическое соединение с увеличенной координационной полостью. В условиях темплатной конденсации, нагреванием 4-трет-бутилфталонитрила и бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана с ацетатами двухвалентных металлов (Ni, Co) синтезированы его комплексы состава 2:1.

Ключевые слова: макрогетероциклическое соединение, бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метан, 4-трет-бутилфталонитрил, увеличенная координационная полость, металлокомплекс, синтез, свойства

В последнее время достигнуты определенные успехи в синтезе макроциклических соединений (Mc), остов которых состоит из 6 малых гетероциклов, соединенных между собой мостиками из атомов азота [1-6]. Наиболее изученными из них являются Mc, содержащие три тиадиазольных и три изоиндольных фрагмента (гемигексафразины) [7-9], строение которых подтверждено данными газовой электронографии и рентгеноструктурного анализа [7, 10-12]. Такие Mc имеют увеличенную координационную полость, способную вмещать до 3 атомов металла [13-15], обладают высокой термической устойчивостью [16], проявляют электрохимические и фотофизические свойства [7, 17] и представляют интерес как объекты супрамолекулярной химии.

Другой тип макрогетероциклических соединений **1** с увеличенной координационной полостью (ABVABV-типа) образуется в результате конденсации металлокомплексов трехзвенных продуктов (BAV-типа) [4].

Макрогетероциклические соединения **2**, **3** AABAAB-типа (рис. 1) были получены взаимодействием 1,3-дииминоизоиндолина с бис(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2)дисульфидом и 4,4'-диаминодифениловым эфиром соответственно [18, 19]. В этих соединениях два пятичленных гетероарома-

тических фрагмента связаны между собой или дисульфидным мостиком или атомом кислорода. Недавно получен новый представитель Mc ABABAB-типа с тремя 1,4-фениленовыми ядрами [20].

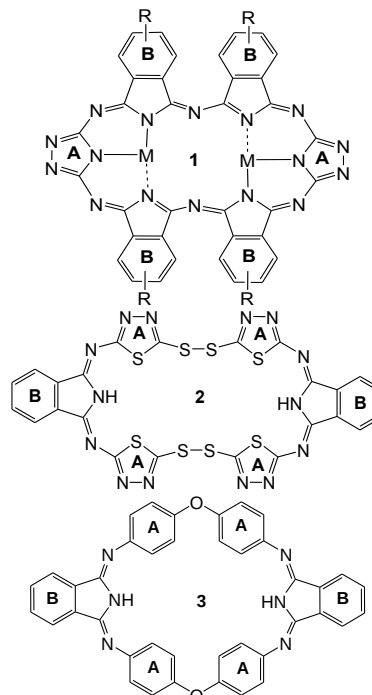


Рис. 1. Типы Mc с увеличенной координационной полостью
Fig. 1. Types of Mc with expanded coordination cavity

Макрогетероциклические соединения, содержащие четыре гетероароматических фрагмента, два из которых связаны между собой метиленовыми группами, и одновременно азамостиками с фенильными или пиррольными фрагментами, являются малоизученными, и сведения о них ограничиваются единичной публикацией – на основе бис(аминотриазолов) [21].

Вместе с тем, такие соединения представляют несомненный интерес как полидентатные макроциклические лиганды с увеличенной координационной полостью, содержащие большое число гетероатомов – потенциальных координационных центров. Реакции комплексообразования с металлами малого ковалентного радиуса могут приводить к образованию двухядерных гомо- и гетерокомплексов, – потенциальных катализато-

ров окислительно-восстановительных процессов.

Таким образом, исследования, направленные на развитие методов синтеза замещенных Мс с увеличенной координационной полостью и их металлокомплексов, представляют несомненный интерес и являются актуальными.

Незамещенный Мс на основе бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана практически не растворяется в органических растворителях, что затрудняет его очистку и исследование [21]. Ранее было показано [7], что введение объемных заместителей приводит к повышению растворимости. Поэтому, в продолжение начатых работ [21-22], взаимодействием 4-*трет*-бутилфталонитрила **4** с бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метаном **5** в среде фенола, нами синтезирован *трет*-бутилзамещенный макрогетероцикл ААВААВ – типа **6** (схема 1).

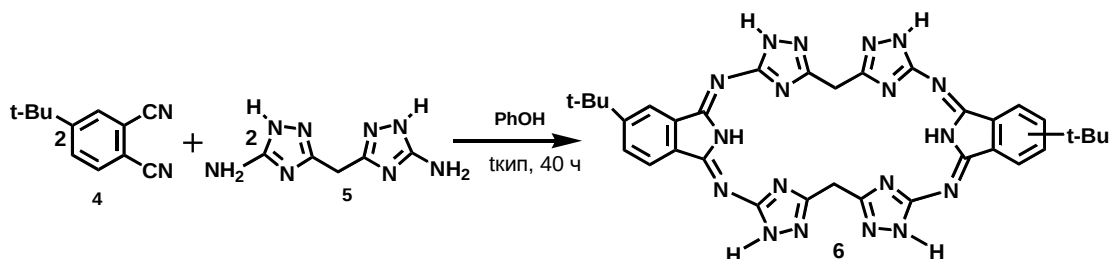


Схема 1
Scheme 1

Выбор среды реакции обусловлен несколькими причинами: во-первых исходное соединение **5** растворяется только в феноле и этиленгликоле при повышенной температуре [21]; во-вторых являясь слабой кислотой, фенол замедляет протекание побочных реакций, в частности, образования фталоцианинов, от которых, в случае получения слабо растворимых продуктов реакции, избавляться чрезвычайно сложно; и главное, соединение **4** при взаимодействии с фенолом переходит в 5(6)-*трет*-бутил-1-имино-3-феноксиизоиндоленин [23], который по своей реакционной способности выше, чем фталонитрил [23].

По окончании выдержки реакционную массу многократно промывали горячей водой, с последующей экстракцией примесей этанолом в аппарате Сокслета. Целевой продукт экстрагировали горячим ДМФА.

Строение Мс **6** установлено на основании данных масс-спектрометрии, ИК, электронной спектроскопии, элементного анализа.

Так, в масс-спектре **6** присутствует сигнал с $m/z = 695$, что соответствует молекулярному иону $[M+H]^+$. Изотопный состав сигналов полученного Мс полностью совпадает с теоретически рассчитанным, что является убедительным подтверждением его строения.

В ИК спектре соединения **6** присутствует полоса поглощения в области 3304 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связи N-H иминогрупп триазольных фрагментов, что согласуется с литературными данными [24]. Полоса поглощения в области 2962 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи C-H *трет*-бутильных групп.

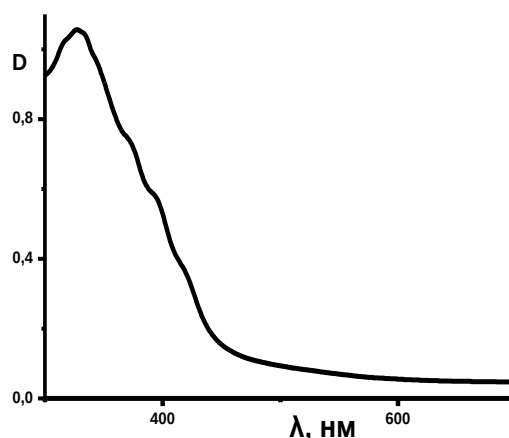


Рис. 2. ЭСП Мс **6** в ДМФА. $c = 2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л
Fig. 2. UV-vis spectra of Мс **6** in DMF. $c = 2.8 \cdot 10^{-5}$ mol/l

В электронном спектре поглощения раствора **6** в ДМФА (рис. 2) наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом 328 нм, а также

три полосы меньшей интенсивности, проявляющиеся в виде инфлексий (372, 395, 420 нм). Характер спектральной кривой аналогичен таковой для незамещенного Mc AABAAB-типа [21].

Темплатной конденсацией, нагреванием 4-*трет*-бутилфталонитрила **4**, бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана **5** и соответствующих ацетатов металлов в диметилформамиде были синтезированы комплексы **7-8** (схема 2).

По окончании выдержки реакционную массу выливали в дистиллированную воду, осадок центрифугировали, и примеси отмывали органическими растворителями в аппарате Сокслета.

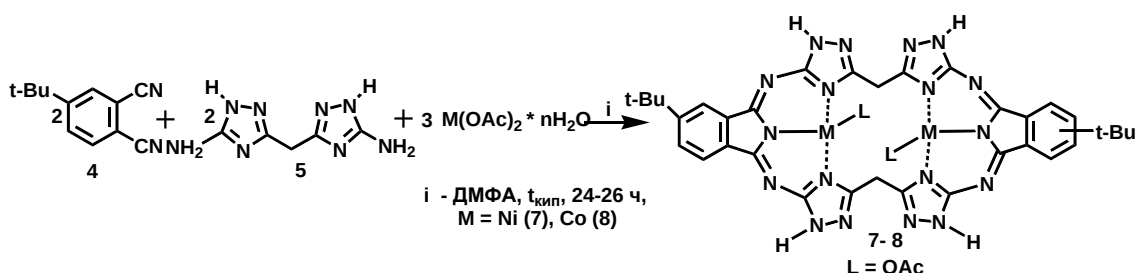


Схема 2
Scheme 2

Доказательством присутствия ацетильных экстралигандов являются данные ^1H ЯМР спектроскопии. Так, в области 2.45 и 2.64 м.д. наблюдаются сигналы резонансов протонов координированных остатков уксусной кислоты. Кроме этого в спектре ^1H ЯМР присутствует синглет при 3.48 м.д., вызванный резонансом протонов метиленовой группы. Синглеты в области 4.18, 4.10 и 10.2 м.д. могут быть соотнесены с резонансом протонов периферийных иминогрупп. В области 7.36-7.19 м.д. наблюдается мультиплет от ароматических протонов.

Электронные спектры **7-8** (рис. 3) представляют собой уширенные полосы поглощения в области 436-520 нм со слабовыраженными инфлексиями в видимой части спектра.

Таким образом, взаимодействием бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана (фрагмент AA) с 4-*трет*-бутилфталонитрилом (фрагмент B) в среде фенола получено *трет*-бутилзамещенное макроциклическое соединение AABAAB-типа. В условиях темплатной конденсации, нагреванием 4-*трет*-бутилфталонитрила, бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана с ацетатами двухвалентных металлов (Ni, Co) синтезированы комплексы состава 2:1. Строение полученных соединений установлено на основании данных масс-спектрометрии; ИК, ^1H ЯМР и электронной спектроскопии; элементного анализа.

Были получены порошки темно-коричневого цвета с выходом 42-67%, практически не растворимые в большинстве органических растворителей и не плавящиеся при нагревании до 350 °C. Строение полученных соединений **7-8** подтверждено данными масс-спектрометрии, ИК, ^1H ЯМР и электронной спектроскопии.

В масс-спектре никелевого комплекса **7** присутствует сигнал с $m/z = 926$, отвечающий молекулярному иону $[\text{M}]^+$, что подтверждает состав комплекса, в который входит два атома металла и один макроциклический лиганд (схема 2).

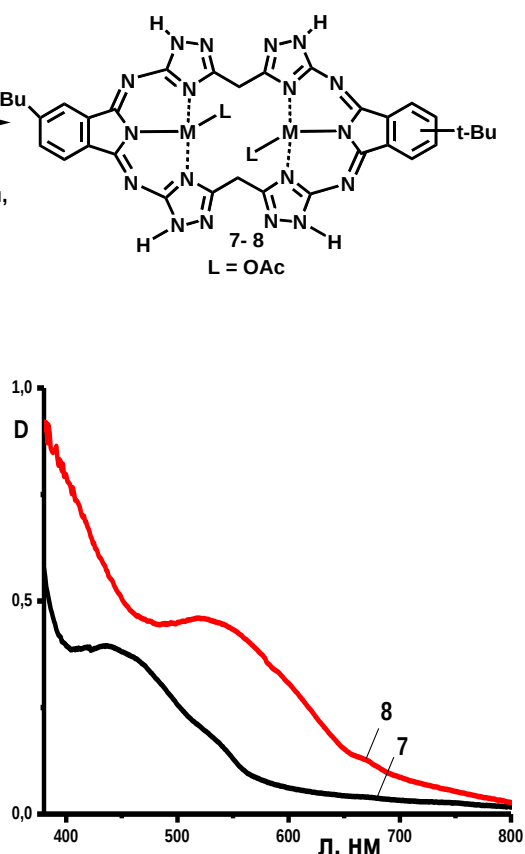


Рис. 3. ЭСП комплексов **7** и **8** в ДМФА $c = 2.16 \cdot 10^{-5}$ моль/л
Fig. 3. UV-vis spectra of complex **7** and **8** in DMF.
 $c = 2.16 \cdot 10^{-5}$ mol/l

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения (ЭСП) синтезированных соединений регистрировали на спектрофотометре HITACHI U-2001. ИК-спектры получали на спектрофотометре «AVATAR 360 FT-IR ESP». Элементный анализ выполняли на анализаторе CHNS-O Flash E A, 1112 SERIES. Спектры ^1H ЯМР измеряли на приборе Bruker DRX 500. Масс-спектры MALDI-TOF (матрица-дитранол) получены на приборе Bruker Reflex III Мадридского автономного университета в рамках работы лаборатории IRLon и на масс-спектрометре

Shimadzu фирмы Biotech Axima в режиме положительных ионов.

4-трет-Бутилфталонитрил (**4**) получали в соответствии с методикой, приведенной в литературе [25]. Бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метан (**5**) предоставлен д.х.н. В.М. Чернышовым.

2,21(22)-Ди(трет-бутил)-1Н,7Н,16Н,22Н-10:13,25:28-диимино-3,30:5, 8:15,18:20,23-тетрациано-[с,q]-дибензододеказа-1,2,6,7,9,14,16,17,21,22,24, 29-триаконтотен-1,6,7,9,13,15,17,21,22,24,28,30 (**6**). 0.5 г (2.71 ммоль) 4-трет-Бутилфталонитрила **4** и 0.49 г (2.71 ммоль) бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана **5** в 2.54 г фенола выдерживали при температуре кипения и перемешивании в течение 40 ч. После охлаждения до комнатной температуры, к реакционной массе добавляли 150 мл кипящей воды. Полученную суспензию фильтровали, осадок многократно промывали горячей водой с последующей экстракцией примесей этанолом в аппарате Сокслета.

Целевой продукт экстрагировали горячим ДМФА. После удаления растворителя остаток промывали горячим ацетоном. Продукт, представляет собой порошок красно-коричневого цвета, который растворяется в ДМФА, ДМСО, практически не растворяется в метаноле, хлороформе, ацетоне.

Выход: 0.536 г (57%) Продукт не плавится при нагревании до 300 °С. ИК спектр (табл. KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3304 (N-H), 2962 (C-H), 1642, 1511, 1365, 1239, 834. ЭСП $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$, (ДМФА, $c = 2.8 \cdot 10^{-5}$ моль л^{-1}): 328 (4.56), 372, 395, 420. Найдено, %: С 58.42; Н 4.53; N 36.24 $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_{18}$ Вычислено, %: С 58.78; Н 4.93; N 36.29. $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_{18}$ MM 694.32 MALDI-TOF (Ditranol): $m/z = 695 [\text{M}+\text{H}]^+$

Синтез комплексов макрогетероциклического соединения (**6**) с двухвалентными d-металлами (Ni, Co). Общая методика: Смесь, состоящую из 0.50 г (2.71 ммоль) **4**, 0.49 г (2.71 ммоль) **5** и 4.08 ммоль ацетата соответствующего металла в 10 мл диметилформамида, перемешивали в течение 24-26 ч при кипении реакционной массы. По окончании выдержки (контроль с помощью тонкослойной хроматографии) реакционную массу выливали в 100 мл дистиллированной воды. Выпавший осадок центрифугировали, промывали 4 %-ным раствором аммиака и высушивали. Промеси отмывали ацетоном и метанолом в аппарате Сокслета.

2,21(22)-Ди(трет-бутил)-1Н,7Н,16Н,22Н-диимино-3,30:5,8:15,18:20,23-тетрациано-[с,q]-дибензододеказа-1,2,6,7,9,14,16,17,21,22,24,29-триаконтотат-1,6,7,9,13,15,17,21,22,24,28,30- $\text{N}^{32},\text{N}^{33},\text{N}^{34}:\text{N}^{14},\text{N}^{35},\text{N}^{36}$ -диникель (II) (**7**): Получен в соответствии с общей методикой с использова-

нием 1.01 г $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Выход: 0.84 г (67 %). ЭСП $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ (ДМФА, $c = 2.16 \cdot 10^{-5}$ моль л^{-1}): 436, 532. ^1H ЯМР δ_{H} (Py- d_5 , 500 МГц), м.д.: 7.36-7.19 (м., 8H, -CH=), 4.18, 4.10, 10.2 (с., 4H, -NH), 3.48 (с., 4H, -CH₂-); 2.85, 2.64. $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_{18}\text{Ni}_2\text{O}_4$ MM 926.2 MALDI-TOF: $m/z = 926 [\text{M}]^+$.

2,21(22)-Ди(трет-бутил)-1Н,7Н,16Н,22Н-диимино-3,30:5,8:15,18:20,23-тетрациано-[с,q]-дибензододеказа-1,2,6,7,9,14,16,17,21,22,24,29-триаконтотат-1,6,7,9,13,15,17,21,22,24,28,30- $\text{N}^{32},\text{N}^{33},\text{N}^{34}:\text{N}^{14},\text{N}^{35},\text{N}^{36}$ -дикоальт (II) (**8**): Получен в соответствии с общей методикой с использованием 1.014 г $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Выход: 0.74 г (59%). ЭСП $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ (ДМФА, $c = 2.16 \cdot 10^{-5}$ моль л^{-1}): 520, 661. $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_{18}\text{Co}_2\text{O}_4$ MM 928.2 MALDI-TOF: $m/z = 928 [\text{M}]^+$.

трет-Бутилзамещенное макрогетероциклическое соединение ААВААВ-типа получено в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ (базовой части № 795), металлокомплексы с d-металлами на его основе синтезированы в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ (проектной части № 1677).

ЛИТЕРАТУРА

1. Danilova E.A., Melenchuk T.V., Trukhina O.N., Zakharov A.V., Islyaiyin M.K. // *Macroheterocycles*. 2010. V. 3. N 1. P. 33-37.
2. Danilova E.A., Bumbina N.V., Islyaiyin M. K. // *Macroheterocycles*. 2011. V. 4. N 1. P. 47-49. DOI: 10.6060/mhc2011.1.10.
3. Eckert A.K., Trukhina O.N., Rodriguez-Morgade M.S., Danilova E.A., Islyaiyin M.K., Torres T. // *Mendeleev Commun.* 2010. V. 20. P. 192-194. DOI:10.1016/j.mencom.2010.06.002.
4. Rodriguez-Morgade M.S., Cabezon B., Esperanza S., Torres T. // *Chem. Eur. J.* 2001. V. 7. N 11. P. 2407-2411. DOI: 10.1002/1521-3765(20010601)7:11<2407::AID-CHEM24070>3.0.CO;2-1.
5. Исляйкин М.К., Хелевина О.Г., Данилова Е.А., Ломова Т.Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 35-45; Islyaiyin M.K., Khelevina O.G., Danilova E.A., Lomova T.N. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2004. V. 47. N 5. P. 35-45 (in Russian).
6. Sessler J. L., Seidel D. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. P. 5134 – 5175. DOI: 10.1002/anie.200200561.
7. Trukhina O.N., Rodriguez-Morgade M.S., Caballero E., Torres T., Danilova E.A., Islyaiyin M.K., Wolfrum S., Guldi D.M., Snejko N., Gutiérrez-Puebla E. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. N 37. P. 12991-12999. DOI: 10.1021/ja104577d.
8. Danilova E.A., Islyaiyin M.K. // *Macroheterocycles*. 2012. V. 5. N 2. P.157-161. DOI: 10.6060/mhc2012.120577i.
9. Kobayashi N., Inagaki S., Nemykin V. N., Nonomura T. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. N 14. P. 2710 – 2712. DOI: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2710::AID-ANIE2710>3.0.CO;2-A.
10. Zakharov A.V., Shlykov S.A., Bumbina N.V., Danilova E.A., Krasnov A.V., Islyaiyin M.K., Girichev G.V. // *Chem. Comm.* 2008. V. 30. P.3573-3575. DOI: 10.1039/b804308f.

11. Zakharov A.V., Shlykov S.A., Danilova E.A., Krasnov A.V., Islyaikin M.K., Girichev G.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 8570–8579. DOI: 10.1039/B905436G.
12. Zhabanov Yu.A., Zakharov A.V., Shlykov S.A., Trukhina O.N., Danilova E.A., Koifman O.I., Islyaikin M.K. // J. Porph. Phthalocyan. 2013. V. 17. P. 220–228. DOI: 10.1142/S1088424613500144.
13. Lomova T.N., Suslova E.E., Danilova E.A., Islyaikin M.K. // Russ. J. Phys. Chem. 2005. V. 79. N 2. P. 201–206.
14. Lomova T.N., Mozhhukhina E.G., Danilova E.A., Islyaikin M.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2006. V. 32. N 11. P. 837–840. DOI: 10.1134/S1070328406110011X.
15. Lomova T.N., Mozhhukhina E.G., Danilova E.A., Islyaikin M.K. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. N 10. P. 1694–1700.
16. Trukhina O.N., Zhabanov Yu.A., Krasnov A.V., Danilova E.A., Islyaikin M.K. // J. Porph. Phthalocyan. 2011. V. 15. P. 1287–1291. DOI: 10.1142/S108842461100418X.
17. Базанов М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. Вып. 11–12. С. 40 – 45;
Bazanov M.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1992. V. 35. N 11–12. P. 40–45 (in Russian).
18. Kudrik E.V., Islyaikin M.K., Smirnov R.P. // Russ. J. General Chem. 1996. V. 66. N 9. P. 1522–1524.
19. Lindeman S.V., Shklover V.E., Struchkov Yu.T., Ponomarev I.I., Siling S.A., Vinogradova S.V., Korshak V.V. // Russ. Chem. Bull. 1984. V. 33. N 9. P. 1838–1845.
20. Shimizu S., Sato Y., Kobayashi N. // Chem. Lett. 2012. V. 41. N 7. P. 702–704. DOI:10.1246/cl.2012.702.
21. Филатов М.С., Кудаярова Т.В., Данилова Е.А., Исляйкин М.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 7. С. 21–25;
Filatov M.S., Kydayarova T.V., Danilova E.A., Islyaikin M.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 7. P. 21–25 (in Russian).
22. Данилова Е.А., Бутина Ю.В., Кудаярова Т.В., Исляйкин М.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 10. С. 20–23;
Danilova E.A., Butina Yu.V., Kudayarova T.V., Islyaikin M.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 10. P. 20–23 (in Russian).
23. Силинг С.А. // Усп. химии порфиринов. Т. 2. СПб.: НИИ химии СПбГУ. 1999. С. 320 – 329;
Siling S.A. // Uspekhi khimii porphyrinov. T. 2. Spb.: NII Khimii SpbGU. 1999. P. 320 – 329 (in Russian).
24. Islyaikin M.K., Rodríguez-Morgade M.S., Torres T. // Eur. J. Org. Chem. 2002. N 15. P. 2460 – 2464. DOI: 10.1002/1099-0690(200208)2002:15<2460::AID-EJOC2460>3.0.CO;2-H.
25. Михаленко С.А., Лукьянец Е.А. // Ж. Орг. Х. 1975. Т. 11. № 10. С. 2216;
Mikhaleenko S.A., Luk'yanets E.A. // Russ. J. Org. Chem. 1975. V. 11. N 10. C. 2216 (in Russian).

Международная научно-исследовательская лаборатория наноматериалов (IRLoN),
НИИ макрогетероциклических соединений,
кафедра технологии тонкого органического синтеза

УДК 547.979.057: 661.7.091.

Т.В. Тихомирова*, О.М. Груздева*, И.Г. Абрамов**, Г.П. Шапошников*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРА-4-[(Z)-(R-ПИРАЗОЛ)ДИАЗЕНИЛ]ФТАЛОЦИАНИНОВ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

**Ярославский государственный технический университет)

e-mail: tararjkina@mail.ru

Синтезированы новые фталоцианины, содержащие на периферии фрагменты пиразола, связанные с макрокольцом через азогруппу. Показано влияние заместителя на характер электронных спектров и положение полос поглощения.

Ключевые слова: синтез, спектры, фталонитрил, пиразол, хромофор, фталоцианин

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени получено и охарактеризовано множество замещенных фталоцианинов (Pc), различающихся между собой количеством, положением и природой функциональных групп [1]. Однако, в литературе сведения о фталоцианинах, в которых макроциклический лиганд

связан азомостиками с гетероциклическими остатками, в частности замещенными пиразола, нами не обнаружены, хотя такие соединения могут обладать рядом потенциально полезных прикладных свойств. Известно, что пиразольный гетероцикл входит в состав молекул многих лекарственных препаратов, проявляющих противовоспалительное, седативное, бактериостатическое дейст-

вие [2], а также красителей, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками и выраженной фунгицидной активностью против специфических грибов, развивающихся на текстильных материалах и вызывающих их разрушение [3, 4]. Кроме того, расширение диапазона светопоглощения Рс за счет введения на периферию азоксимофора позволит повысить возможность использования их в качестве фотоактивных веществ [5].

В связи с этим, в продолжение проводимых нами исследований в этих направлениях [6-8], в настоящем сообщении представлены данные по синтезу тетра-4-[(Z)-(R-пиразол)диазенил]фталогцианинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировались в ДМФА, хлороформе и концентрированной серной кислоте на спектрофотометре НТАСНІ U-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 325-900 нм, а ИК спектры – на приборе «Avatar 360 FT-IR ESP» в области 400-4000 см⁻¹ в таблетках с бромидом калия. Спектр ЯМР ¹Н 5%-ного раствора фталонитрила записан на приборе «Bruker DRX-500» в CDCl₃ с внутренним стандартом TMC. MALDI-TOF масс-спектры получены на масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence в режиме положительных и отрицательных ионов. В качестве матрицы использована 2-(4-гидроксibenзоазо)-бензойная кислота. Элементный анализ синтезированных соединений осуществлялся на элементном анализаторе CHNS-O FlashEA, 1112 series.

Все анализы осуществлены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИГХТУ.

Синтез 4-[(Z)-{5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1Н-пиразол-4-ил}диазенил]фталонитрила (Ia). В 5 мл 5% раствора NaOH при нагревании до 60 °С растворяли 0.37 г (0.0021 моль) 1-фенил-3-метил-5-пиразолона. Раствор охлаждали до 0 °С и при перемешивании добавляли 15 мл 20 %-ного раствора серной кислоты, охлажденного до 0 °С. Затем при интенсивном перемешивании по каплям прибавляли диазораствор, полученный из 0.3 г (0.0021 моль) 4-аминофталонитрила по методике [9]. При этом следили, чтобы температура реакционной массы не превышала 8–10 °С. Конец реакции контролировали по пробе на вытек с Р-солью. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Целевой продукт экстрагировали хлороформом, с последующей хроматографией на силикагеле М 60. Выход: 0.49 г (71.7%) T_{пл.} = 242 °С. Найдено, %: С 65.23; Н 4.00; N 24.98. C₁₈H₁₂N₆O. Вычислено, %: С 65.85; Н

3.68; N 25.60. Масс-спектр, m/z: 327.40 [M-H]⁺, вычислено М 328.33. ИК (KBr), ν см⁻¹: 2227 (C≡N), 1571 (N=N), уш 3459 (OH), 2925 (CH₃), 1660 (C=N). Спектр ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 13.59 с (OH; 1H), 7.94 м (H1; 1H), 7.83 м (H3,8,12; 3H), 7.64 м (H2; 1H), 7.47 м (H9,11; 2H), 7.29 м (H10; 1H), 2.42 м (H4,5,6; 3H). ЭСП в хлороформе, λ_{max}, нм: 387; в ДМФА, λ_{max}, нм: 388; 495.

Синтез 4-[(Z)-{3,5-диметил-1-фенил-1Н-пиразол-4-ил}диазенил]фталонитрила (Iб) проводили по известной методике [9]. ЭСП в хлороформе, λ_{max}, нм: 367; в ДМФА, λ_{max}, нм: 371.

Синтез тетра-4-[(4'-R)диазенил]фталогцианинов. *Общая методика.* Смесь 0.001 моль замещенного фталонитрила (Ia,б), 0.0013 моль соли и мочевины для Ia тщательно растирали и нагревали в кварцевой пробирке до 185-195 °С, выдерживали при этой температуре до затвердевания массы. После охлаждения реакционную массу измельчали, промывали раствором 18 %-ной соляной кислоты до бесцветного фильтрата и водой до нейтральной среды. Осадок высушивали. Экстракцию примесей проводили в аппарате Сокслета ацетоном. Заключительную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле М 60, используя в качестве элюента ДМФА для соединений IIa, IIIa и хлороформ – IIб, IIIб.

Тетра-4-[(Z)-{5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1Н-пиразол-4-ил}диазенил]фталогцианин кобальта (IIa). Получали по общей методике, используя 0.33 г соединения Ia и 0.23 г ацетата кобальта. Выход: 0.24 г (69.97%). Найдено, %: С 62.55; Н 4.12; N 23.89. C₇₂H₄₈CoN₂₄O₄. Вычислено, %: С 63.02; Н 3.53; N 24.50.

Тетра-4-[(Z)-{5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1Н-пиразол-4-ил}диазенил]фталогцианин меди (IIIa). Получали по общей методике, используя 0.33 г соединения Ia и 0.26 г ацетата меди. Выход: 0.20 г (58,13%). Найдено, %: С 62.32; Н 3.21; N 24.15. C₇₂H₄₈CuN₂₄O₄. Вычислено, %: С 62.81; Н 3.51; N 24.41.

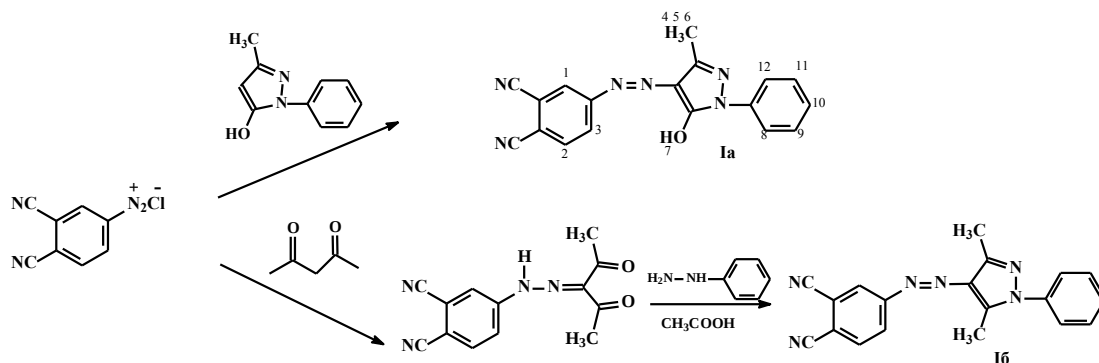
Тетра-4-[(Z)-{3,5-диметил-1-фенил-1Н-пиразол-4-ил}диазенил]фталогцианин кобальта (IIб). Получали по общей методике, используя 0.33 г соединения Iб и 0.23 г ацетата кобальта. Выход: 0.23 г (67,45 %). Найдено, %: С 66.38; Н 4.89; N 23.93. C₇₆H₅₆CoN₂₄. Вычислено, %: С 66.91; Н 4.14; N 24.64. Масс-спектр, m/z: 1363.26 [M]⁺, вычислено М 1363.45.

Тетра-4-[(Z)-{3,5-диметил-1-фенил-1Н-пиразол-4-ил}диазенил]фталогцианин меди (IIIб). Получали по общей методике, используя 0.33 г соединения Iб и 0.26 г ацетата меди. Выход: 0.21 г (61.40%). Найдено, %: С 66.95; Н 4.53; N 24.62. C₇₆H₅₆CuN₂₄. Вычислено, %: С 66.68; Н 4.12; N 24.56.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из эффективных методов получения замещенных фталоцианинов является нитрильный [1], поэтому на первом этапе работы был осуществлен синтез нитрилов с привлечением реакций диазотирования и азосочетания. Диазотированием 4-аминофталоонитрила раствором нитрита натрия в солянокислом растворе при температуре

0 – -1 °С [9] была получена соль диазония, которую, вследствие ее неустойчивости, сразу использовали в реакции азосочетания с 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном и 2,4-пентадионом. Продукт взаимодействия с 2,4-пентадионом в дальнейшем подвергали обработке фенолгидразином в уксусной кислоте [9].



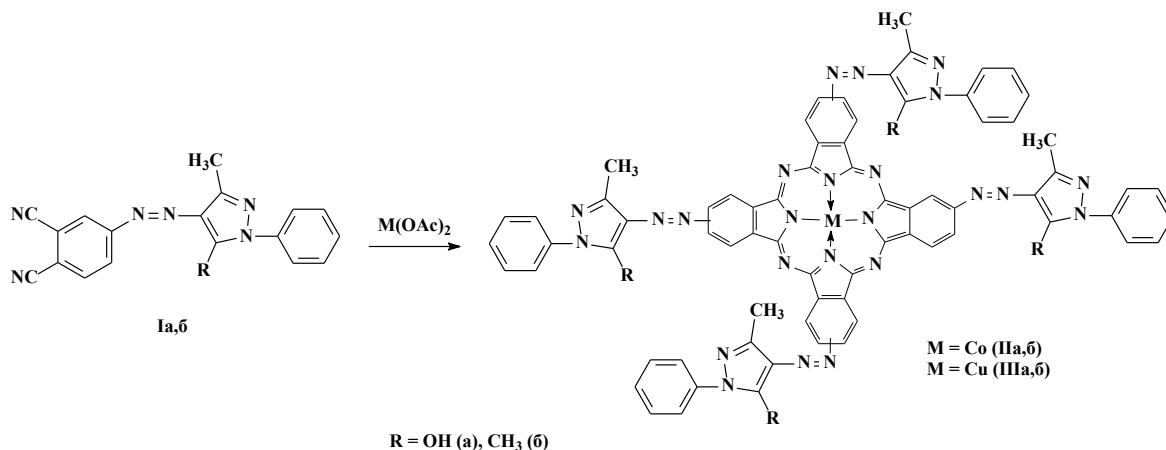
Полученные фталоонитрилы (**Ia**, **б**) – порошки желто-оранжевого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях (ацетон, ДМФА, хлороформе).

Идентификацию полученных соединений осуществляли с привлечением данных элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H и электронной спектроскопии.

В ИК спектрах нитрилов **Ia**, **б** отмечены полосы, соответствующие валентным колебаниям нитрильной группы $2227\text{--}2229\text{ см}^{-1}$, также полосы поглощения при $1600\text{--}1571\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний азогрупп ($\text{N}=\text{N}$), в области $2920\text{--}2930\text{ см}^{-1}$ и $1460\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ – соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей C-H метильных групп [10]. Для соединения **Ia** при 3459 см^{-1} отмечена полоса поглощения, отвечающая гидроксигруппе [10].

ЭСП синтезированных нитрилов в органи-

ческих растворителях характеризуются интенсивным поглощением в области $367\text{--}495\text{ нм}$, обусловленным электронными переходами в хромофорной системе азокрасителя. Причем следует отметить, что положение полосы поглощения зависит как от заместителей, входящих в систему сопряжения красителя, так и от природы растворителя. Так спектры в хлороформе для всех нитрилов, характеризуются наличием одной полосы поглощения, которая батохромно смещается при замене метильной группы в пиразольном кольце на гидроксильную группу. Подобное поведение связано с включением в систему сопряжения более сильного электронодонора – OH -группы. При переходе от хлороформа к ДМФА зафиксирован батохромный сдвиг полосы поглощения для нитрила **Iб** на 4 нм , а для соединений **Ia** меняется характер спектра, где появляется дополнительное интенсивное поглощение при 495 нм .



На втором этапе работы синтез металло-фталоцианинов был осуществлен «нитрильным» методом путем взаимодействия полученных прекурсоров **Ia**, **б** с ацетатами кобальта и меди при температуре 185-190 °С. Синтез проводили в присутствии мочевины для комплексов **IIa**, **IIIa**.

В ИК спектрах комплексов (**II-IIIa**, **б**) обнаружены полосы поглощения, характерные для фталоцианинов [11], кроме того, сохраняются полосы поглощения, соответствующие функциональным заместителям, отмеченные в спектрах выше рассмотренных фталонитрилов.

ЭСП синтезированных комплексов в органических растворителях характеризуются интенсивным поглощением в длинноволновой области 650-711 нм, обусловленным $\pi-\pi^*$ электронным переходом в главном контуре сопряжения фталоцианинового макрокольца. Кроме того, отличительной особенностью всех спектров является интенсивная полоса поглощения в области 349-404 нм, связанная с электронными переходами в хромофорной системе азокрасителя (таблица), что отмечалось ранее для тетра-*R*-фенилазофеноксифталоцианинов [6-7].

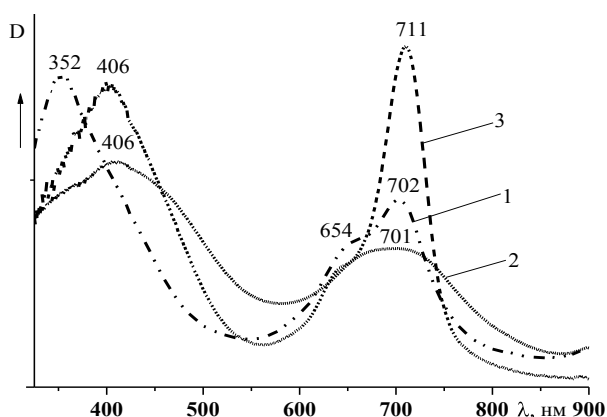


Рис. 1. Электронные спектры поглощения в ДМФА: 1-соединение **IIб**, 2- соединение **IIa**, 3- соединение **IIa** с добавлением HCl

Fig. 1. Electronic absorption spectra in DMF: 1 - **IIb**, 2 - **IIa**, 3 - **IIa** with the addition of HCl

Установлено, что замена метильной группы на гидроксигруппу в остатке пиразола приводит к уширению полос поглощения и батохромному сдвигу коротковолнового максимума на 60 нм (рис. 1, таблица). Подобное поведение, вероятно, обусловлено повышением склонности комплексов к ассоциативным процессам. Показано, что добавление в раствор соединения **IIa** одной капли соляной кислоты приводит к появлению четких полос, причем Q полоса батохромно смещена на 10 нм по сравнению с исходной.

Природа растворителя также оказывает влияние на характер ЭСП. Отмечено, что при

приблизительно равной концентрации комплекса в растворе в хлороформе интенсивность коротковолновой полосы значительно выше по сравнению с ДМФА (рис. 2). Разный характер спектров, вероятно, связан с различной склонностью *Рс* к ассоциации в зависимости от полярности растворителя. Небольшая диэлектрическая проницаемость у неполярных и малополярных растворителей приводит к уменьшению эффекта экранирования межмолекулярного взаимодействия *Рс-Рс* растворителем, таким образом, в подобных растворителях тенденция к формированию ассоциатов и их устойчивость выше, чем в полярных растворителях (ДМФА). Таким образом, количество ассоциатов, образованных за счет $\pi-\pi$ взаимодействий в ДМФА, значительно снижается, и, как следствие, интенсивность коротковолновой полосы уменьшается [12].

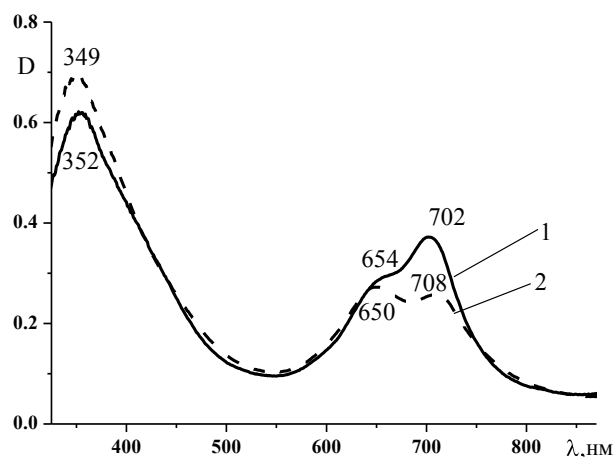


Рис. 2. ЭСП соединения (**IIб**): 1 – ДМФА, 2 – хлороформ
Fig. 2. Electronic absorption spectra of **IIб**: 1 – DMF, 2 – chloroform

При смене металла-комплексобразователя с кобальта на медь, наблюдается батохромное смещение полос поглощения, а также повышение склонности фталоцианинов к ассоциативным процессам (таблица). Это объясняется более высокой координирующей способностью кобальта. Фталоцианины кобальта в апротонных растворителях образуют экстракомплексы, при этом в качестве экстралигандов могут выступать молекулы растворителя, которые затрудняют межмолекулярные взаимодействия [13].

Переход от органических растворителей к концентрированной серной кислоте сопровождается значительным батохромным сдвигом всех полос поглощения, связанным с процессами протонирования как по *мезо*-атомам азота макрокольца, так и по атомам азота введенных заместителей [14], причем более глубокое смещение наблюдается для **IIIa** (таблица).

Таблица
Положение полос поглощения с ЭСП комплексов II, IIIa,б

Table. Position of absorption bands of II, IIIa,б complexes

№	λ , нм		
	хлороформ	ДМФА	H ₂ SO ₄
IIa	404 (1,00); 705 (0,26)	411(1,00); 701(0,61)	416(0,87); 824 (1,00)
IIIa	-	395 (1,00); 660(0,54)ac	421(1,00); 830 (0,30)
IIб	349 (1.00); 650 (0.39); 708 (0.37)	352 (1.00); 654 (0.48); 702 (0.60)	420(1.00); 814 (0.86)
IIIб	358 (1,00); 654 (0,39); 711 (0,46)	353 (1,00); 651 (0,18); 707 (0,21)	417(1,00); 802 (0,64); 827 (0.60)

ВЫВОДЫ

Таким образом, синтезирован ряд новых тетра-4-[(Z)-(R-пиразол)диазенил]фталоцианинов. В ЭСП как фталонитрилов (**Ia,б**), так и соответствующих фталоцианинов (**II-IIIa,б**) в области 350-500 нм наблюдается интенсивная полоса поглощения, вызванная переходами в системе сопряжения азокрасителя. Установлено, что склонность комплексов к ассоциативным процессам увеличивается при переходе от ДМФА к хлороформу и при смене металла-комплексобразователя с меди на кобальт.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ (тетра-4-[(4'-R)диазенил]фталоцианины) и при поддержке Российского научного фонда, соглашение 14-23-00204 (4-[(Z)-{5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1H-пиразол-4-ил} диазенил]фталонитрил).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М: URSS. 2012. 480 с.;
Shaposhnikov G.P., Kulnich V.P., Maiyzzlish V.E. Modified phthalocyanines and their structural analogues. M: URSS. 2012. 480 p. (in Russian).
2. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. М.: Высш. шк. 1978. 559 с.;
Ivanskiy V.I. Chemistry of heterocyclic compounds. M.: Vyssh. shk. 1978. 559 p. (in Russian).
3. Кузнецов Д.Н., Глотова М.О., Ручкина А.Г., Кобраков К.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 90-94;
Kuznetsov D.N., Glotova M.O., Ruchkina A.G., Kobrakov K.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 90-94 (in Russian).

4. Логинова В.А., Чешкова А.В., Бадаукайте Р.А., Шапошников Г.П. // Изв. вузов. Технол. текст. пром-ти. 2013. Т. 347. № 5. С. 52-56;
Loginova V.A., Cheshkova A.V., Badaukaiyte R.A., Shaposhnikov G.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tekhnol. Tekstil. Promyshl. 2013. V. 347. N 5. P. 52-56 (in Russian).
5. Доброхотов О.В. Разработка методов синтеза мономеров и модификаторов полимеров на основе замещенных фталонитрилов. Дис ... к.х.н. Ярославль. ЯГТУ. 2014. 122 с.;
Dobrokhotoov O. V. Development of synthehs methods of monomers and modifiers for polymers based on substituted phthalonitriles. Extended abstract of candidate dissertation on chemical sciences. Jaroslavl'. 2014. 122 p. (in Russian).
6. Тихомирова Т.В., Бадаукайте Р.А., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. // ЖОХ. 2011. Т. 81. N 11. С. 1904 – 1909;
Tikhomirova T.V., Badaukaiyte R.A., Kulnich V.P., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. N 11. P. 2355-2361. DOI: 10.1134/S1070363211110235.
7. Тихомирова Т.В., Бадаукайте Р.А., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. // ЖОХ. 2013. Т. 83. N 1. С. 124 – 131;
Tikhomirova T.V., Badaukaiyte R.A., Kulnich V.P., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. N 1. P. 116-123. DOI: 10.1134/S1070363213010209.
8. Кулинич В.П., Бадаукайте Р.А., Тихомирова Т.В., Шапошников Г.П. // ЖОХ. 2013. Т. 83. N 4. С. 670 – 674;
Kulnich V.P., Badaukaiyte R.A., Tikhomirova T.V., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. N 4. P. 744-751. DOI: 10.1134/S1070363213040233.
9. Лысков В.Б. Синтез и свойства аминфталонитрилов и продуктов на их основе. Дис... к.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 2010. 118 с.;
Lyskov V.B. Synthesis and properties of aminophthalonitrile and products on their basis. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Jaroslavl': 2010. 118 p. (in Russian).
10. Дайер Дж.Р. Приложение абсорбционной спектроскопии органических соединений. М.: Химия. 1970. 164 с.;
Dayer J.R. Applications of absorption Spectroscopy of Organic Compounds. Prentice-Hall. Inc. NY.: Enclewood Cliffs. 1970. 163 p.
11. Сидоров А.Н., Котляр И.П. // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 11. Вып. 2. С. 175-184;
Sidorov A.N., Kotlyar I.P. // Optika i Spectroskopiya. 1961. V. 11. N 2. P. 175-178 (in Russian).
12. Теренин А.Р. Фотоника молекул красителей и родственных соединений. Л.: Наука. 1967. 616 с.;
Terenin A.P. Photonics of dye molecules and related compounds. L.: Nauka. 1967. 616 p. (in Russian).
13. Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П. // ЖОХ. 2005. Т. 75. № 11. С. 1916-1924;
Shaposhnikov G.P., Maiyzzlish V.E., Kulnich V.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. V. 75. N 11. P. 1830-1839. DOI: 10.1007/s11176-005-0519-0.
14. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука. 1978. 280 с.;
Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).

НИИ макрогетероциклических соединений,
кафедра технологии тонкого органического синтеза

И.А. Мансурова, О.Ю. Копалина, А.А. Бурков, А.А. Алалыкин, К.Е. Гаврилов, Е.А. Дурнев

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК «ТАУНИТ-М», ПОДВЕРГНУТЫХ ПЕРЕКИСНОЙ ОБРАБОТКЕ, С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

(Вятский государственный университет)

e-mail: irinamansurova@mail.ru, samaya11111@mail.ru, andrey_burkov@mail.ru, zordak_05@mail.ru, konstantin745@yandex.ru

Методами электронной микроскопии, термоанализа, ГХМС исследованы структура и химия поверхности углеродных нанотрубок (УНТ) серии «Таунит-М», подвергнутых трехстадийной обработке пероксидом водорода. Установлено, что на первой стадии обработки удаляются примеси катализатора синтеза УНТ и неорганизованного углерода. Вторая и третья стадии сопровождаются последовательным окислением поверхности при одновременной «точечной» деструкции графеновых плоскостей. Появление поверхностных дефектов окисления ведет к снижению модифицирующего эффекта нанотрубок в составе резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, пероксид водорода, окисление, очистка, свойства вулканизаторов

ВВЕДЕНИЕ

Обработка продуктов синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) минеральными кислотами (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl или их смесями) позволяет удалять остатки каталитической системы, активировать поверхность УНТ функциональными группами с различной степенью окисления углерода, облегчая тем самым совмещение с эластомерной матрицей. Однако в ходе кислотной обработки графеновые стенки подвергаются деструкции, причем вплоть до полной аморфизации в случае одностенных УНТ [1, 2] или разрушения внешних слоев в случае многостенных УНТ [3]. Разрушение внешних стенок УНТ ведет к образованию аморфного углерода, кислородсодержащих примесей, покрывающих поверхность УНТ и, как следствие, препятствующих эффективному взаимодействию с компонентами резиновых смесей, модификации межфазной границы в резинах [4]. В тоже время остаточные количества каталитических систем, в особенности содержащих тяжелые металлы (кобальт, железо, молибден, никель) способны инициировать процессы окисления в каучуковой фазе под действием кислорода воздуха. В связи с этим подбор окислителя (или окислителей), разработка оптимальных условий окисления УНТ для последующей модификации ими эластомерных композиций с целью определения максимальных возможностей упрочнения, формирования специальных свойств у композитов за счет нанотрубок является важной задачей.

В настоящей работе исследуется структура и химия поверхности УНТ серии «Таунит-М» (продукт CVD синтеза, ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), подвергнутых обработке пероксидом водорода (ГОСТ 177-88, масс.доля H_2O_2 36,3%) с помощью комплекса физико-химических методов анализа. В сравнении с сильными минеральными кислотами пероксид водорода является мягким окислителем [5, 6], однако достигаемая степень функционализации может оказаться достаточной для модификации эластомеров. К тому же пероксид водорода является дешевым и экологически безопасным окислителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс обработки УНТ пероксидом водорода проводили поэтапно (табл. 1) с промежуточной очисткой образующихся продуктов при активирующем воздействии ультразвука, используя для этого ультразвуковой диспергатор погружного типа (ф. Мелфиз) с частотой и интенсивностью воздействия 22 кГц и 250 Вт/см², соответственно.

ПЭМ и СЭМ-изображения образцов исходных УНТ и продуктов обработки снимали, используя JEM 2100, ф. JEOL (ускоряющее напряжение 200 кВ) и JEOLGSM 6510 LV (режим SEI). Количественный элементный анализ (СЭМ, масс.%), проводили в рамках выделенных площадок на 3–4 частицах микронного масштаба каждого образца нанотрубок (рис. 1б). Перерасчет масс.% в ат.% для каждого элемента выполняли согласно [4].

Таблица 1

Условия трехстадийной обработки УНТ «Таунит-М» пероксидом водорода

Table 1. Conditions of the three-step processing of CNT "Taunit-M" with hydrogen peroxide

Образец УНТ	Условия обработки пероксидом водорода
УНТ1	Исходные УНТ (1 г), H_2O_2 (300 мл), 20 мин при активации ультразвуком (УЗО), выдерживание реакционной среды в термостате в течение 1 ч при температуре 50 °С. Фильтрация с промыванием осадка водой на фильтре. После подсушивания – очистка в воде (400 мл, при УЗО в течение 5 мин), фильтрация, высушивание (50 °С).
УНТ2	УНТ1, H_2O_2 (300 мл), 40 мин при активации ультразвуком, выдерживанием реакционной среды в термостате в течение 4 ч при температуре 50 °С. Фильтрация с промыванием осадка водой на фильтре. После подсушивания – очистка в воде (400 мл, при УЗО в течение 5 мин), фильтрация, высушивание (50 °С).
УНТ3	УНТ2, H_2O_2 (300 мл). Условия обработки и последующей очистки аналогичны продукту УНТ2

Термоанализ (ТГА, ДТА) проводили, используя DTG-60, ф. Shimadzu (скорость подъема температуры 10 °С/мин, воздух). Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили, используя GCMS-QP2010 Plus, ф. Shimadzu (режим SIM, гелий).

Вязкость резиновых смесей (ГОСТ 10722-76) определяли на вискозиметре фирмы «Prescott», вулканизационные характеристики (ГОСТ 12535-84) на безроторном виброреометре фирмы «Prescott». Механические свойства вулканизатов оценивали на испытательной машине AG-5 KNX ф. Shimadzu. Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах при температуре 70-80 °С. Состав резиновых смесей соответствует (масс. ч.): БНКС-28 – 100; сера – 2,0; сульфенамидЦ – 1,5; оксид цинка – 4,0; стеариновая кислота – 1,0; ДБФ – 20,0; диафен ФП – 1,0; ацетонанил Н – 1,0; ТУ П 803 – 100,0; исходные УНТ или ф-УНТ – 0,1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным СЭМ исходный материал содержит надмолекулярные структуры, по меньшей мере, двух типов: УНТ в виде «переплетенного войлока» (преимущественное содержание) и УНТ в виде жгутов диаметром от 14 до 57 мкм и длиной более 1000 мкм (рис. 1 а и б соответственно). По данным ПЭМ трубки первого типа являются многослойными, имеют структурные дефекты в виде нарушений укладки графеновых плоскостей относительно своей оси, дефекты в виде «недо-

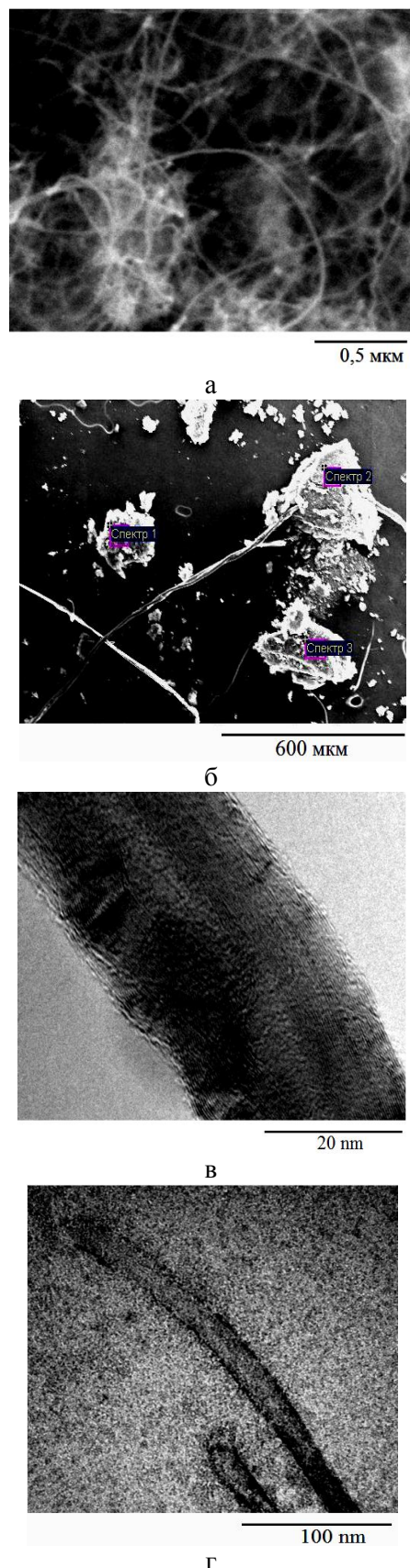


Рис. 1. СЭМ и ПЭМ изображения «Таунит-М»: исходных - а, б, в; подвергнутых трехстадийной обработке пероксидом водорода - г

Fig. 1. SEM and TEM images of "Taunit-M": native - a, б, в; subjected to a three-step hydrogen peroxide treatment - г

строенных” плоскостей на внешней поверхности (рис. 1 в). Кроме того, исходный материал содержит углеродные примеси в виде частиц неправильной и цилиндрической формы (рис. 2 а, б). В последних визуализируется слоистое строение. Обнаруженные частицы сферической и овальной формы, по-видимому, внутри содержат остатки катализатора, аморфный углерод, а на внешней поверхности – углеродные слои с разной степенью упорядоченности (рис. 2 в, г). По данным производителя катализатор синтеза УНТ включает оксиды магния и алюминия с примесью оксидов кобальта и молибдена, что подтверждается данными элементного анализа (табл. 2).

Таблица 2

Количественный элементный анализ исходного «Таунит-М» и образцов, подвергнутых обработке пероксидом водорода, ат. %

Table 2. Quantitative elemental analysis of the native "Taunit-M" and the samples subjected to the treatment with hydrogen peroxide, at. %

Образец УНТ	C	O	Mg	Al	Co	Mo	Ti	Ca
Исходные УНТ	93,97	5,46	0,21	0,07	0,28	-	-	-
УНТ1	96,27	3,53	-	-	-	0,11	-	-
УНТ2	93,72	5,56	-	-	0,08	0,07	0,18	0,06
УНТ3	91,24	8,41	-	-	0,08	0,07	0,23	-

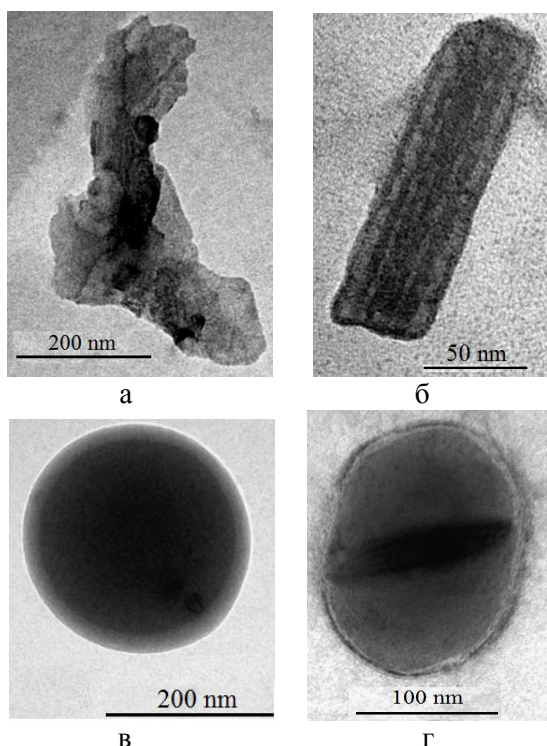


Рис. 2. ПЭМ изображения углеродных частиц в материале «Таунит-М»: неправильной и цилиндрической формы – а, б; сферической и овальной формы – в, г

Fig. 2. PEM images of the carbon particles in the "Taunit-M" material of irregular and cylindrical shape - а, б; spherical and oval shape- в, г

По данным ТГА-ДТА (табл. 3) температура убыли 5% массы образца составляет 315 °С, что связано со сгоранием аморфного углерода, графитовых частиц, разложение которых в воздушной среде начинается в области 300 °С [7]. По данным весового метода (термообработка при 380 °С, 2 ч, воздух) содержание малоорганизованных форм углерода в исходном материале, по меньшей мере, составляет 12,3%.

Таблица 3

Термические характеристики исходного и обработанных пероксидом водорода «Таунит-М»

Table 3. Thermal characteristics of native and treated with hydrogen peroxide "Taunit-M"

Образцы УНТ	Температура (°С) убыли массы образцов, %				Температурный интервал сгорания образцов, °С	Теплота сгорания образцов, кДж/г
	5	10	50	90		
Исходные «Таунит-М»	315	438	526	572	257	-
УНТ1	393	505	596	632	239	69,4
УНТ2	349	456	571	597	248	53,4
УНТ3	199	242	537	591	392	27,8
Исходные УНТ после отжига	-	493	524	562	255	79,8

Результаты элементного и термического анализа УНТ, подвергнутых однократной обработке пероксидом водорода (УНТ1, табл. 2 и 3) показывают, что в ходе обработки снижается содержание металлооксидных примесей, а также аморфного и малоорганизованного углерода, т.к. температуры убыли 5, 10, 50 и 90% массы образца повышаются на 60 – 78 °С. Это свидетельствует об относительной очистке материала. Однако использование ультразвукового диспергатора погружного типа способно приводить к появлению в озвучиваемой среде компонентов титанового сплава – материала излучателя. Скорее всего, именно с этим связано появление и увеличение содержания титана в продуктах обработки.

Дальнейшую обработку УНТ1 проводили двукратно свежими порциями пероксида водорода, получая последовательно образцы УНТ2 и УНТ3 (табл. 1). Водные фильтраты после очистки УНТ2 и УНТ3 имели интенсивно черный или серый цвет соответственно, визуально представляли собой водные растворы, устойчивые в течение всего срока наблюдения (1 мес).

Количество сухого остатка фильтрата УНТ2 (высушивание при 50 °С) составило 7,6 мг на 175 мл воды. Данные ТГА-ДТА сухого остатка фильтрата УНТ2 представлены на рис. 3 в сравне-

нии с данными ТГА УНТ1 и ТГА-ДТА УНТ3. Поскольку сигнал ДТА образца УНТ1 в виде узкого экзотермического пика с максимумом при 626 °С характеризуется очень высокой интенсивностью (340 мВ/мг), то для наглядности (масштабности) данная кривая на рис. 3 не приведена. Видно, что гидрофильный по своему характеру образец характеризуется широким интервалом убыли массы, что связано как с десорбцией влаги и газообразных веществ (температурный интервал 56-150 °С, ~5%), так и со сгоранием различных углеродных форм (150-701 °С, ~70%). При этом при температуре 353 °С образец теряет 50% массы, а остаточное количество не сгоревшего продукта при 700 °С составляет ~23%. Очевидно, что основу сухого остатка составляют кислородсодержащие производные фрагментов графеновых плоскостей, низкомолекулярных, высокодефектных УНТ. Учитывая уровень термостойкости кислородсодержащих функциональных групп на углеродной поверхности [8, 9] можно полагать, что экзотермические пики с максимумами 257 и 295 °С, скорее всего, соответствуют разложению -COOH групп. Небольшие пики в области 536 и 553 °С соответствуют разложению -ОН групп. Остаточное количество образца, вероятно, соответствует карбонилсодержащим производным, разложение которых происходит при температурах свыше 700 °С.

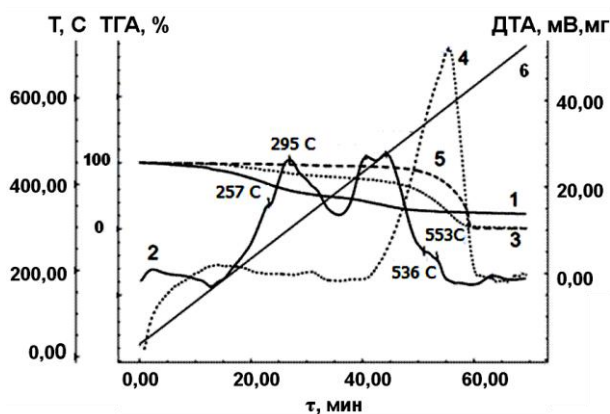


Рис. 3. Данные термического анализа: ТГА и ДТА кривые сухого остатка, полученного после очистки УНТ2 - 1 и 2 соответственно; ТГА и ДТА кривые УНТ3 - 3 и 4 соответственно; 5 - ТГА кривая УНТ1, 6 - температура

Fig. 3. Thermal analysis data: TGA and DTA of a dry residue obtained after purification of CNT2 - 1 and 2 respectively; TGA and DTA curves of CNT3 - 3 and 4 respectively; 5 - TGA curve of CNT1, 6 - temperature

Данные элементного и термического анализа УНТ2 (табл. 2 и 3) показывают, что общее содержание кислорода увеличивается по сравнению с УНТ1, при этом термическая стойкость образца несколько снижается при одновременном

уменьшении теплоты сгорания нанотрубок, что свидетельствует о появлении кислорода в структуре материала [10].

Данные элементного и термического методов анализа образца УНТ3 показывают, что общее содержание кислорода увеличивается более чем в два раза по сравнению с УНТ1, при этом термическая стойкость образца резко снижается. Температура начала убыли массы образца составляет ~140 °С, выше которой фиксируется ускоренная убыль массы. По сравнению с ТГА кривой УНТ2 верхняя температурная граница сгорания УНТ3 повышается на 51 °С. При этом теплота сгорания УНТ3 по сравнению с УНТ2 снижается более чем в два раза. В целом, характер ТГА-ДТА кривых образца УНТ3 соответствует кривым водорастворимого сухого остатка – продукта очистки УНТ2.

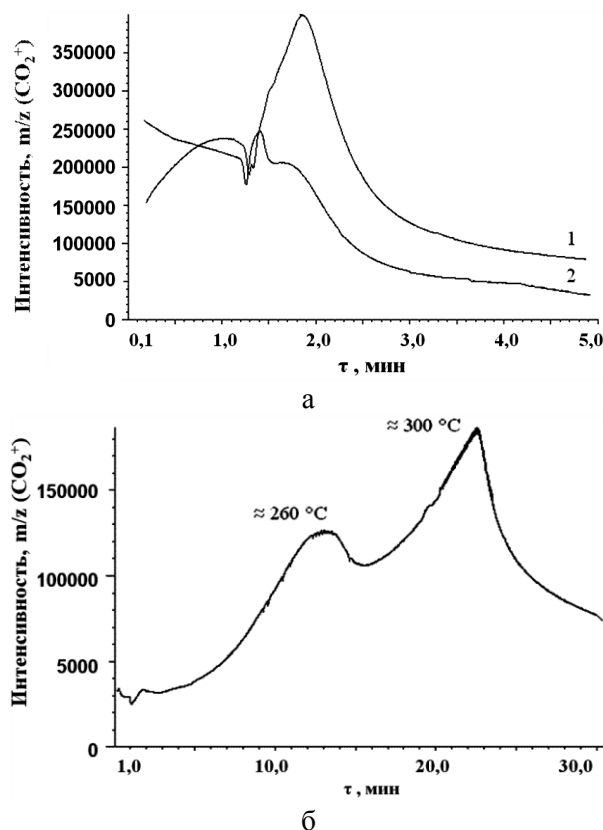


Рис. 4. Зависимость интенсивности иона $[CO_2^+]$ $m/z = 44$ от времени в высокочувствительном SIM режиме сканирования для продукта УНТ3: при температуре 250 °С - а (1 - опыт с образцом, 2 - опыт с пустым тиглем); при плавном повышении температуры в интервале 100 - 300 °С - б

Fig. 4. Dependence of the intensity of the ion $[CO_2^+]$ $m/z = 44$ on the time at the high-sensitivity SIM scan mode for CNT3: at the temperature of 250 °С - а (1 - measurement with the sample, 2 - measurement with an empty crucible); at a gradual increasing temperature in the range of 100 - 300 °С - б

На основании полученных данных можно полагать, что на поверхности УНТ3 образуются

функциональные группы, в том числе карбоксильные, которые при нагревании разлагаются с выделением CO₂. Это ведет к существенному, порядка 17%, падению массы образца в интервале 199-350 °С. Действительно, по данным ГХМС в высокочувствительном SIM режиме сканирования иона [CO₂⁺] m/z = 44 при нагревании УНТЗ (250°C, рис. 4а) площадь пика углекислого газа (кривая 1) в несколько раз превосходит фоновое значение (кривая 2, полученная в аналогичных условиях, но с пустым тиглем). В условиях же плавного повышения температуры (10 °С/мин) в интервале от 100 до 300 °С на хроматограмме УНТЗ имеются ярко выраженные пики с максимумами ~260 и ~300 °С, аналогичные пикам на ДТА сухого остатка водного фильтрата УНТ2 (рис. 4б). Небольшой пик с максимумом в области 135 °С на хроматограмме, скорее всего, связан с десорбцией CO₂ с углеродной поверхности. Этому процессу соответствует незначительная убыль массы образца УНТЗ в области 140 °С на ТГА кривой УНТЗ.

Таблица 4

Свойства резиновых смесей и вулканизатов, модифицированных исходными и окисленными УНТ
Table 4. Properties of rubber compounds and vulcanizates modified with native and oxidized CNT

Показатель	Резиновая смесь/Вулканизат	
	Исходные УНТ*	окисленные УНТ
Вязкость по Муни, усл. ед. (МБ 1+4, 100°C)	$\frac{64}{54}$	$\frac{62}{65}$
Время Т90 %, мин при 150 °С	$\frac{10,3}{10,8}$	$\frac{6,4}{7,4}$
Условное напряжение при удлинении 100 %, МПа	$\frac{5,3}{4,3}$	$\frac{5,6}{5,8}$
Условная прочность при растяжении, МПа	$\frac{9,7}{9,8}$	$\frac{10,9}{10,8}$
Относительное удлинение при разрыве, %	$\frac{270}{330}$	$\frac{290}{300}$
Остаточное удлинение, %	$\frac{10}{13}$	$\frac{12}{12}$
Твердость по Шору, усл. ед	$\frac{72}{66}$	$\frac{62}{64}$

Примечание: * в числителе значения свойств модифицированных резиновых смесей и вулканизатов, в знаменателе – контрольных

Note: * in the numerator – the property value of the modified rubber compound and vulcanizate; in the denominator – the property value of the nominal rubber compound and vulcanizate

По данным ПЭМ структура части нанотрубок в образце УНТЗ (после третьей обработки

пероксидом водорода) существенно изменена: внешние графеновые плоскости выглядят «точечно» разрушенными (рис. 1г) и, в целом, характер воздействия пероксида водорода на графеновую плоскость достаточно точно описывается как «раствор пираньи» [6], где использовалась смесь концентрированной серной кислоты и пероксида водорода (1:1). Очевидно, из-за наличия таких дефектов, несмотря на карбоксилирование поверхности, механические свойства модифицированных вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука практически не отличаются от контрольных и уступают тем, что содержат исходные УНТ (табл. 4).

Таким образом, окисление поверхности исследуемых УНТ под действием пероксида водорода сопровождается одновременной деструкцией графеновых плоскостей. В связи с этим обработку пероксидом водорода целесообразно применять на стадии очистки исходного материала от металлических и углеродных примесей. О способности пероксида водорода переводить в раствор железосодержащий катализатор синтеза УНТ сообщалось в работе [1]. Обработка исходных УНТ пероксидом водорода эффективнее удаляет углеродные примеси по сравнению с термообработкой в воздушной среде (380 °С, 2 ч) (табл. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Monthieux M. // Carbon. 2001. V. 39. N 8. P. 1251 – 1272.
2. Tae-Jin Park, Sarbajit Banerjee, Tirandai Hemraj-Benny, Stanislaus S. Wong // J. Mater. Chem. 2006. 16. P. 141-154.
3. Song H.S. // Polymer (Korea). 2010. V. 34. N2. P. 108-115.
4. Мансурова И.А., Копалина О.Ю., Бурков А.А., Дурнев Е.А., Гаврилов К.Е., Козулин Д.А. // Фундамент. иссл. 2014. Т. 8. Вып. 9. С. 1726 – 1731;
Mansurova I.A., Kopalina O.Yu., Burkov A.A., Durnev E.A., Gavrilov K.E., Kozulin D.A. // Fundamental. Issl. 2014. V. 8. N 9. P. 1726 – 1731 (in Russian).
5. Кирикова М.Н. Физико-химические свойства многостенных углеродных нанотрубок. Автореф. дис... к.х.н. М.: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. 2009. 23 с.;
Kirikova M.N. Physico-chemical properties of multiwall carbon nanotubes. Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical sciences. M.: MGU. 2009. 23 p. (in Russian).
6. Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Simonova I.A., Stadnichenko A.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Anikeeva O.B. // Applied Surface Science. 2012. V. 17. N 258. P. 6272-6280.
7. Филатов С.А., Долгих М.Н., Кучинский Г.С., Ахремкова Г.С., Гункевич А.А., Кумейша Н.А. Термические методы анализа углеродных наноматериалов. // 6-й Минский международ. форум по теплообмену. Минск. 2008.
Filatov S.A., Dolgikh M.N., Kuchinskiy G.S., Akhremkova G.S., Gunkevich A.A., Kumeisha N.A. Thermal methods of analysis of carbon nanomaterials. // 6th Minsk International Meeting on Heat and Mass Transfer Forum. 2008.

8. Бричка С.Я., Паляница Б.Б., Кулик Т.В., Бричка А.В., Ковальская Е.А. // Укр. хим. журн. 2008. Т. 74. Вып. 10. С. 77 – 82;
Brichka S.Ya., Palyanitsa B.B., Kulik T.V., Brichka A.V., Kovalskaya E.A. // Ukr. Khim. Zhurn. 2008. V. 74. N 10. P. 77 – 82 (in Russian).
9. Захарычев Е.А., Рябов С.А., Семчиков Ю.Д., Разов Е.Н., Москвичев А.А. // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2013. Т. 1. Вып. 1. С. 100 – 104;
Zakharychev E.A., Ryabov S.A., Semchikov Yu.D., Razov E.N., Moskvichev A.A. // Vestnik Nizhegorod. Un-ta. Im. Lobachevskogo. 2013. V. 1. N 1.P. 100 – 104 (in Russian).
10. Энергоемкость топлив. URL: <http://toplivko.ru/reaktivnye-i-dizelnye-topliva/jenergoem-kost-topliv.html> (Дата обращения 24.03.2014).

Кафедра химии и технологии переработки эластомеров

УДК 5549.76.

Г.К. Шурдумов, З.Х. Унежева, Ю.Л. Карданова, Б.К. Шурдумов

СИНТЕЗ ВОЛЬФРАМАТА ЦИНКА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт.} - ZnSO_4$ [K,Zn/Cl,SO₄,WO₄]

(Кабардино-Балкарский государственный университет)
e-mail: kyl.85@mail.ru

В работе представлены результаты теоретического обоснования осуществимости метода синтеза вольфрамата цинка в расплаве системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт.} - ZnSO_4$ – одного из возможных вариантов способов получения $ZnWO_4$, проведенного на основе термодинамических расчетов, термохимических анализов, теорий фазовых равновесий и физико-химического анализа. Приводится экспериментальный материал по разработке на базе развитых в работе теоретических представлений рационального способа синтеза вольфрамата цинка марки «х.ч.» в расплаве рабочей системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт.} - ZnSO_4$, идентифицированного с использованием современных приборов и методов исследования.

Ключевые слова: расплав, синтез, вольфраMAT цинка, термический анализ, диаграмма плавкости

ВольфраMAT цинка – один из значимых представителей вольфраMATов элементов d-блока, обладает рядом интересных свойств [1-3] и находит применение в различных отраслях науки и техники.

В настоящее время, в химии получили развитие три подхода к решению проблемы синтеза вольфрамата цинка, основанные на реакциях в водных растворах [1, 4], расплавах [2, 3, 5, 6] и твердых фазах [7-9].

Однако, как показывает критический анализ этих способов, все они страдают рядом недостатков, связанных, в случае водной технологии получения $ZnWO_4$, с pH растворов реагентов, зависимостью от него состава продукта реакции и др. При этом, в силу специфики тематики настоящей работы, особого внимания заслуживают недостатки из-

вестных вариантов расплавного способа синтеза вольфрамата цинка. В частности, в случае его получения в системе $Na_2WO_4 - NaCl - ZnCl_2$ [5] обращает на себя внимание высокая вязкость расплава и высокая летучесть хлорида цинка, что создает трудности со стехиометрией продуктов реакции и с осуществлением самого процесса синтеза. Характеризуется целым рядом недостатков также и работа [6], посвященная синтезу вольфрамата цинка в расплавах системы $Na_2W_2O_7 - ZnSO_4$, обменная реакция в которой по нашим расчетам методом Темкина-Шварцмана [10] начинается только при 1212 К (939 °С, $\Delta_r G^\circ_T = 0,021$ кДж/моль). Для достижения, к примеру, значения $\Delta_r G^\circ_T = 50$ кДж/моль требуется температура 1500 К (1327 °С). Между тем, температура разложения $ZnSO_4$ на ZnO и SO_3 равна 770 °С, т.е. реакция синтеза $ZnWO_4$

протекает на самом деле в системе $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-ZnO}$. Кроме рассмотренных, в литературе последних лет появились еще две работы, посвященные синтезу ZnWO_4 в солевых расплавах, первая из которых [2] в силу несоответствия между названием статьи и методологией достижения поставленной в ней цели не представляет особого интереса. Вторая же работа [3], в которой решена проблема прямого получения вольфрамата цинка в среде $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$, очевидно по схеме $2\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{Zn} + \text{W} = 2\text{NaNO}_2 + 2\text{KNO}_2 + \text{ZnWO}_4$, представляет заметный интерес. Что же касается твердофазных реакций синтеза вольфрамата цинка, они длительны и высокотемпературны ($>800^\circ\text{C}$) [7, 11, 12].

Как нетрудно заметить, изложенное логически приводит к целесообразности поиска путей оптимизации синтеза вольфрамата цинка в различных средах и, в особенности, в солевых расплавах, поскольку в последних обменные реакции не осложнены гидролитическими процессами и как ионные протекают мгновенно без промежуточных фаз. При этом решение проблемы, очевидно, надо начинать с построения базовой и рабочей систем, которые обладали бы комплексом параметров-преимуществ перед используемыми в настоящее время. К числу этих преимуществ можно отнести:

1) термическую стабильность компонентов и их смесей базовой и рабочей систем в широком интервале температур в твердом и расплавленном состояниях;

2) эвтектический характер взаимодействия компонентов базовой (исходной) системы в расплавах с достаточно точно установленным их стехиометрическим соотношением и относительно низкой температурой плавления эвтектики;

3) обменный процесс в рабочей системе термодинамически разрешен;

4) расплавы базовой и рабочей систем прозрачны (оптически не окрашены);

5) компоненты базовой и рабочей систем и продукты их взаимодействия, кроме искомого вещества, хорошо растворяются в воде;

6) искомое вещество образуется без каких-либо промежуточных этапов, как продукт ион-ионного взаимодействия составляющих его катионов и анионов, т.е. по существу мгновенно;

7) искомое вещество в условиях его синтеза химически не взаимодействует с продуктами обменного процесса;

8) существенно, чтобы в процессе синтеза искомого вещества $t_{\text{пл}}$ эвтектики базовой системы заметно не менялась, что возможно, если компонент – реагент базовой системы и продукт его взаимодействия с другим реагентом рабочей системы

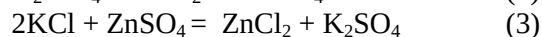
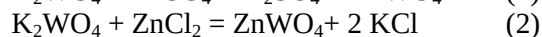
имеют близкие $t_{\text{пл}}$ и со вторым компонентом базовой системы образуют эвтектику, близкую по составу исходной, стабильную в водных растворах, что обеспечит оптимальное соблюдение уравнения Шредера-Ле-Шателье. Как нетрудно заметить, всем этим условиям удовлетворяют базовая $(\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KCl})_{\text{эвт.}}$ – и рабочая $(\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KCl})_{\text{эвт.}} - \text{ZnSO}_4$ системы.

В соответствии с изложенным, цель настоящей работы – разработка рационального способа синтеза вольфрамата цинка на основе рабочей системы $(\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KCl})_{\text{эвт.}} - \text{ZnSO}_4$. Это один из вариантов расплавной технологии получения ZnWO_4 марки «х.ч.», лишенный основных недостатков используемых в настоящее время методов его формирования в ионных жидкостях.

Для ее достижения в работе использовались принципы химической термодинамики и следующие методы физико-химического анализа: термический анализ, РФА, количественный рентгенофлуоресцентный элементный анализ (РФЛА), методы химического анализа. Дисперсность порошков синтезированного ZnWO_4 определялась на приборе Fritsch Analisette 22 Nanotec Plus. В качестве исходных веществ использовались перекристаллизованные и обезвоженные сульфат цинка, хлорид калия и вольфрамат калия марки «х.ч.», «х.ч.» и «ч.д.а.» соответственно. Качество вольфрамата и хлорида калия проверяли по их температурам плавления, которые обнаруживали совпадение с литературными данными [13, 14].

Теоретические и экспериментальные аспекты возможности разработки рационального способа синтеза вольфрамата цинка в расплавах системы $(\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KCl})_{\text{эвт.}} - \text{ZnSO}_4$ (K, Zn//Cl, SO_4 , WO_4).

Как нетрудно заметить, рабочая система $(\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KCl})_{\text{эвт.}} - \text{ZnSO}_4$ является разрезом внутреннего диагонального сечения $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KCl} - \text{ZnSO}_4$ четверной взаимной системы K,Zn//Cl, SO_4 , WO_4 , включающей три тройные взаимные системы (K,Zn//Cl, WO_4 ,K,Zn//Cl, SO_4 и K,Zn// SO_4 , WO_4), в которых возможны шесть обменных процессов, из которых для целей синтеза ZnWO_4 , наибольшее значение имеют реакции:



В связи с этим, прежде чем приступить к синтезу вольфрамата цинка, нами на основе метода Темкина-Шварцмана в его втором приближении и уравнения изотермы Вант-Гоффа [10] дана термодинамическая оценка возможности протекания реакций (1)-(3), результаты которой приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Изобарно - изотермические потенциалы $\Delta_r G^\circ_T$ и константы равновесия K^o_p обменных реакций (1) – (3) в расплавах системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

Table 1. Isobaric - isothermal $\Delta_r G^\circ_T$ potentials and equilibrium constants K^o_p of exchange reactions (1) - (3) in the melt of system $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

Номер реакции	Реакции	Уравнения $\Delta_r G^\circ_T = \varphi(T)$	$\Delta_r G^\circ_T$, кДж/моль и K_a при температурах, К		
			773	873	973
1	$K_2WO_4 + ZnSO_4 = K_2SO_4 + ZnWO_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -110,24 - 0,01219T - M_o \Delta_r C^\circ_p T$	-124,53	-127,91	-131,31
			$2,67 \cdot 10^7$	$4,49 \cdot 10^7$	$11,12 \cdot 10^7$
2	$K_2WO_4 + ZnCl_2 = 2 KCl + ZnWO_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -110,64 - 0,00067T - M_o \Delta_r C^\circ_p T$	-114,80	-116,29	-117,95
			$5,71 \cdot 10^7$	$9,06 \cdot 10^6$	$2,14 \cdot 10^6$
3	$2KCl + ZnSO_4 = ZnCl_2 + K_2SO_4$	$\Delta_r G^\circ_T = 0,37 - 0,01152T - M_o \Delta_r C^\circ_p T$	-9,92	-11,62	-13,37
			4,68	4,96	5,22

Таблица 2

Данные термического анализа системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

Table 2. The data of thermal analysis of system $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

Состав исходной эвтектической смеси $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт}$	мол.% $ZnSO_4$	0	5	8	14	16	23	26,5	27,5
4,92056г K_2WO_4 + 2,00000г KCl	t, °C	640	650	655	670	680	700	710	790

Как следует из данных табл. 1, вероятности реакций (1) и (2) велики и значительно превосходят вероятность реакции (3). Однако здесь надо учесть тот факт, что источником хлорида цинка для реакции (2) является реакция (3). Другими словами реакции (2) и (3) образуют систему последовательных процессов, конечная вероятность которых определяется реакцией (3) как наименее вероятной. Из этого следует, что хотя термодинамический потенциал реакции (2) велик, практически она реализуется слабо, и формирование $ZnWO_4$ в рабочей системе $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$ происходит за счет реакции (1), что коррелирует также с данными по константам равновесия реакций (1) и (3) (табл. 1).

Кроме того, этому способствует термодинамическая запрещенность обменных реакций в системах $ZnWO_4 - K_2SO_4$, $ZnWO_4 - KCl$, $ZnCl_2 - K_2SO_4$, значения изобарно-изотермических потенциалов и констант равновесий для которых при 973 К соответственно равны +131,89 кДж/моль и $8,30 \cdot 10^{-8}$, +117,95 кДж/моль и $4,46 \cdot 10^{-7}$, +13,37 кДж/моль и $1,92 \cdot 10^{-1}$. С этими представлениями увязываются также данные по термическому анализу системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$ (табл. 2, рис. 1).

В частности, как следует из состава исходной эвтектической смеси (табл. 2), для завершения обменного процесса вольфрамата калия с сульфатом цинка в нее необходимо ввести 0,0151 моль последнего, т.е. протяженность ликвидуса системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$ по составу ограничивается 26,50 мол.% $ZnSO_4$, что свидетельствует о завершении реакции (1).

Из этого следует, что представленный на рис. 1 ликвидус системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$ характеризует процесс преобразования сечения $K_2WO_4 - KCl - ZnSO_4$ четверной взаимной системы $K, Zn//Cl, SO_4, WO_4$ в другое ее сечение – $K_2WO_4 - KCl - ZnSO_4$, как результат реакции (1) в расплавах системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$.

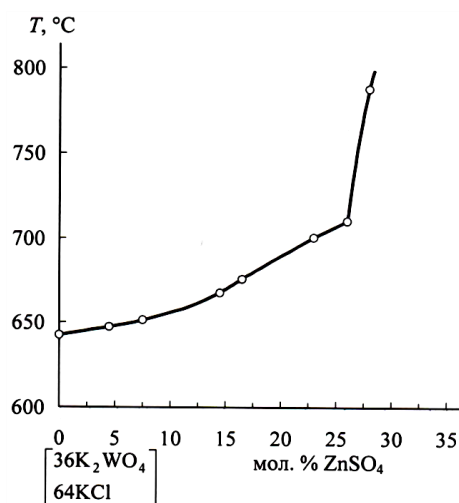


Рис. 1. Часть диаграммы плавкости системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

Fig. 1. Part of the diagram melting of system $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

Примечательно, что это преобразование реализуется через переходное состояние, геометрический образ которого – гексаэдр (пентагон), в котором общим основанием соответствующих тетраэдров служит треугольник составов системы $K_2WO_4 - KCl - ZnSO_4$, а противоположные его вершины заняты сульфатом и вольфраматом цинка.

С точки зрения теории фазовых равновесий и физико-химического анализа он представляет собой линию вторичной кристаллизации хлорида калия и непрерывных твердых растворов сульфата и вольфрамата калия типа $K_{2(x+y)}(SO_4)_x \cdot (WO_4)_y$, вдоль которой протекает моновариантный процесс, реализация которого обусловлена, как отмечено выше, термодинамической запрещенностью обменных реакций $ZnWO_4$ с KCl и K_2SO_4 и практической нерастворимостью вольфрамата цинка (его температура плавления $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) в расплавах системы $K_2WO_4 - K_2SO_4 - KCl$. Важно при этом подчеркнуть, что система, как и процесс, находится в динамике, причем изменение ее состояния происходит в интервале от $x=0, y=1$ до $x=1, y=0$ по твердым растворам $K_{2(x+y)}(SO_4)_x \cdot (WO_4)_y$, в который укладываются как раз упомянутые выше 26,50 мол.% $ZnSO_4$ (рис. 2, табл. 3).

Система приходит в равновесие после завершения процесса преобразования эвтектики $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт}$ системы $K_2WO_4 - KCl - ZnSO_4$ в эвтектику $(K_2SO_4 - KCl)_{эвт}$ системы $K_2SO_4 - KCl - ZnWO_4$ (верхний график на рис. 2б) или же после выхода на ветвь кристаллизации K_2SO_4 ликвидуса системы $K_2SO_4 - KCl$ (нижний график на рис. 2б). Отметим, что закономерности изменения количества веществ (мол.%) $ZnSO_4$ и $ZnWO_4$ коррелируют с графиками функций мол.% K_2WO_4 (K_2SO_4) = φ ($ZnSO_4$) (рис. 2а). Здесь заслуживает внимание тот факт, что состав, отвечающий конечной точке кристаллизации на стороне $K_2SO_4 - KCl$ треугольника состава системы $K_2WO_4 - K_2SO_4 - KCl$ зависит от исходного количества хлорида калия. В частности, при 64 мол.% содержании KCl в системе $K_2WO_4 - KCl$ (эвтектика), как это имеет место в рассматриваемом случае, ликвидус совместной кристаллизации KCl и твердых растворов $K_{2(x+y)}(SO_4)_x \cdot (WO_4)_y$ выходит на ветвь первичного выделения K_2SO_4 системы $K_2SO_4 - KCl$ при темпе-

ратуре $790\text{ }^{\circ}\text{C}$, что согласуется с ее значением, полученным при термическом анализе системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$ с точностью $\pm 10 \div 12\text{ }^{\circ}\text{C}$.

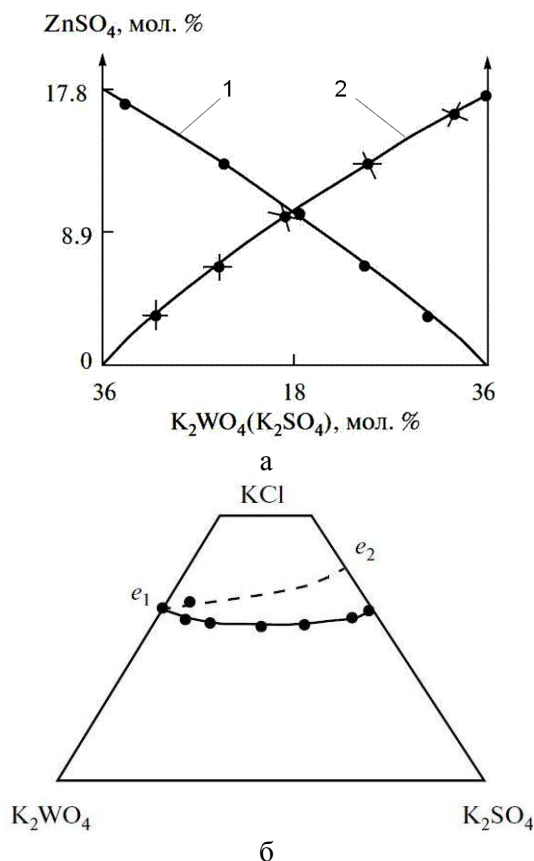


Рис. 2. Зависимость количества веществ K_2WO_4 (1) и K_2SO_4 (2) от мол. % $ZnSO_4$ в смеси $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$ вдоль линии вторичной кристаллизации в системе $K_2WO_4 - K_2SO_4 - KCl$ (а) и ее проекция на треугольник составов (б)
Fig. 2. Dependence of the amount of substances K_2WO_4 (1) and K_2SO_4 (2) on mole fraction, %, of $ZnSO_4$ in the mixture of $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$ along the line of the secondary crystallization in system $K_2WO_4 - K_2SO_4 - KCl$ (a) and its projection on the composition triangle (b)

Таблица 3

Данные по расчету зависимости количеств K_2WO_4 и K_2SO_4 от мол.% $ZnSO_4$ в системе $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$ вдоль линии вторичной кристаллизации
Table 3. Data on calculation of amounts of K_2WO_4 and K_2SO_4 in mol.% of $ZnSO_4$ in the system $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$ along the secondary crystallization line

Состав исходной смеси (эвтектической) $K_2WO_4 + KCl$	мол.% $ZnSO_4$ в сечении $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$	Масса навески $ZnSO_4$, добавляемого к исходной смеси $K_2WO_4 - KCl$	Мол.% компонентов тройной системы $K_2WO_4 - K_2SO_4 - KCl$ в зависимости от мол.% $ZnSO_4$ в исходной смеси		
			KCl	K_2WO_4	K_2SO_4
2,00000 г KCl + + 4,92056 г K_2WO_4	0	0	64	36	0
	5	0,35627	64	30,74	5,26
	10	0,75215	64	24,91	11,09
	20	1,69233	64	11,04	24,96
	26,5	2,44063	64	0	36

Как следует из изложенного, данные как термического анализа, так и термодинамических расчетов однозначно указывают на реальность реакции (1), которая и может быть положена в основу рационального способа синтеза вольфрамата цинка в расплавах системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$.

Синтез вольфрамата цинка в расплавах системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$ (K, Zn//Cl, SO_4 , WO_4) и его идентификация

Практически методика синтеза вольфрамата цинка включает два этапа, на первом из которых в фарфоровую чашку вносят предварительно высушенные и обезвоженные вольфрамат калия и

хлорид калия в соотношении 36 мол.% K_2WO_4 и 64 мол.% KCl и сплавляют в муфельной печи при температуре 650 °С до перехода смеси в гомогенное жидкое состояние. Далее расплав охлаждают до комнатной температуры и тщательно растирают в порошок, который смешивают с обезвоженным эквимольным по отношению к K_2WO_4 количеством сульфата цинка. Полученную смесь снова нагревают в муфельной печи медленно до 700 °С, выдерживают при этой температуре в течение 10-15 мин, после чего охлажденный до комнатной температуры спек выщелачивают горячей (70-80 °С) дистиллированной водой. Выпавший при этом

Таблица 4

Составы исходных смесей реагентов, выходы, результаты химического и РФЛА методов анализа вольфрамата цинка, синтезированного в расплавах системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$
Table 4. Composition of initial mixtures of reagents, yields and the results of chemical and RFLA analysis methods of zinc tungstate synthesized in molten system $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

of zinc tungstate synthesized in molten system (K ₂ WO ₄ - KCl) _{eut} - ZnSO ₄										
Состав исходной смеси реагентов, г	Выход ZnWO ₄ , %	Потери при прокаливания, г	Содержание, %			Содержание основного вещества в синтезированном препарате (ср), %		Мольное отношение n(ZnO):n(WO ₃)		Макс. содержание основных примесей, %
			Zn, теор/эксп	WO ₃ , теор/эксп	W, т теор/эксп	ХА	РФЛА	ХА	РФЛА	
			ХА	ХА	РФЛА					
m (K ₂ WO ₄) = 62,39 m (KCl) = 25,35 m (ZnSO ₄) = 30,93	98,72	0,0043	20,88/ 20,87	74,01/ 73,93	58,69/ 58,68	99,89	99,98	1,007:1	1,007:1	ω(K) = 0.008885 ω(S) = 0.00199 ω(Cl) = 0.001716

Таблица 5

Расчет рентгенограммы порошка вольфрамата цинка, синтезированного в расплавах системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$ *
Table 5. Calculation of X-ray pattern of powder of zinc tungstate synthesized in melts of the system $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

№ линии	Синтезированный продукт		Эталон $ZnWO_4$ -x**		№ линии	Синтезированный продукт		Эталон $ZnWO_4$ -x	
	I	d	I	d		I	d	I	D
1	2	5,72	1	5,72	14	4	1,99	2	1,99
2	2	4,69	4	4,69	15	5	1,98	2	1,98
3	2	3,73	4	3,73	16	5	1,91	2	1,91
4	2	3,63	4	3,62	17	5	1,87	3	1,87
5	3	2,93	10	2,93	18	5	1,77	4	1,77
6	3	2,91	9	2,91	19	6	1,70	2	1,70
7	3	2,86	3	2,86	20	6	1,66	6	1,66
8	3	2,47	4	2,47	21	6	1,64	6	1,64
9	4	2,45	4	2,46	22	6	1,50	1	1,50
10	4	2,35	8	2,35	23	6	1,47	2	1,47
11	4	2,18	8	2,18	24	6	1,45	1	1,45
12	4	2,05	6	2,05	25	7	1,43	1	1,42
13	4	2,03	6	2,03	26	7	1,38	1	1,38

*Данные по РФА, РФЛА образцов $ZnWO_4$ получены с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» в рамках выполнения государственного контракта № 16.552.11.7045

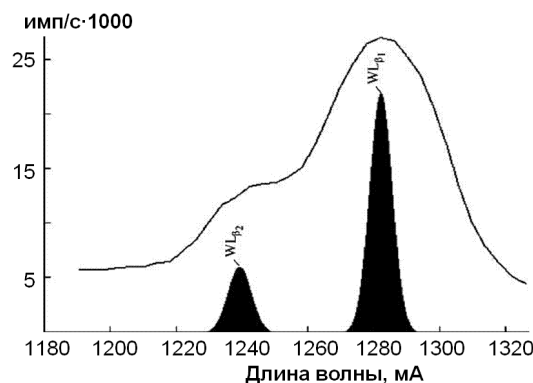


Рис. 3. Рентгенофлуорограмма вольфрамата цинка, синтезированного в расплавах системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$
Fig. 3. Rentgenofluorogram of zinc tungstate synthesized in molten system $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

осадок $ZnWO_4$ отфильтровывают, промывают на фильтре дистиллированной (70-80 °С) водой до отрицательной реакции на сульфат- и хлорид-ионы. Полученный таким образом продукт сушат при 200-250 °С до полного удаления воды, а затем прокалывают в муфельной печи при 400-450 °С до постоянной массы. Выход цинка вольфраматового составляет 98,72 % от теоретического. Идентификацию синтезированного вольфрамата цинка,

как указано выше, проводили количественным элементным рентгенофлуоресцентным (РФА), РФ и химическим методами анализа. При этом вольфрам определяли весовым методом в виде WO_3 [15].

Для определения цинка использовали разработанный нами метод его обратного осаждения в весовой форме ZnWO_4 [16], произведение растворимости которого равно $3,65 \cdot 10^{-5}$. В табл. 4 и 5 и на

рис. 3 представлены данные по выходу ZnWO_4 и результаты его анализа указанными методами.

Для различных областей применения ZnWO_4 представляет интерес знание размеров его частиц, данные по которым, определенные на приборе FritschAnalissette 22 NanotecPlus, представлены на рис 4.

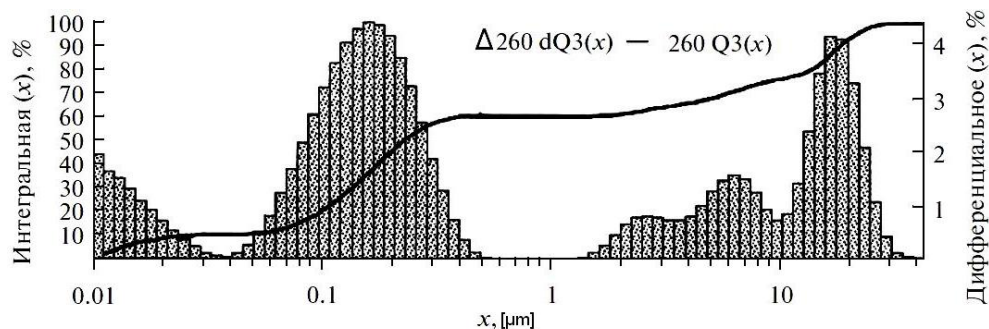


Рис. 4. Дисперсность порошков ZnWO_4 синтезированных в расплавах системы: $(\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KCl})_{\text{эвт}} - \text{ZnSO}_4$
Fig. 4. Dispersity of ZnWO_4 powders synthesized in melts of system: $(\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KCl})_{\text{eut}} - \text{ZnSO}_4$

Как видно, они включают две фракции первая из которых более тонкая с размерами частиц 10–500 нм (> 60%), а вторая – более грубая (< 40%), размеры частиц которой лежат в пределах 15–30 мкм.

Таким образом, как следует из изложенного, в расплавах системы $(\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KCl})_{\text{эвт}} - \text{ZnSO}_4$ можно синтезировать вольфрамат цинка с высокими производительностью и выходом основного вещества марки «х.ч.», с размерами частиц, которые лежат в пределах 10–500 нм (> 60%) и 15–30 мкм (< 40%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wen Fu-Shan, Zhao Xu, Huo Hua, Chen Jie-Sheng, Shu-Lion E., Zhang Jia-Hua. // Mater. Lett. 2002. V. 55. N 3. P. 152-157.
2. Xiaohui Juang, Junfeng Ma, Jun Lui, Yang Ren, Botao Lin, Jiantao Tao, Xiaoyi Zhu. // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4595-4598.
3. Ran Singlin, GaoLian. // Chem. Lett. 2006. V 35. N 11. P. 1312-1313.
4. Кобзарь-Зленко В.А., Иванов Н.П., Нагорная Л.Л. Способ получения вольфраматов или молибдатов цинка или кадмия. А.с. № 1784583 СССР. Заявл. 5.1.90. Опубл. 30.12.92, Бюлл. изобр. № 48;
Kobzar-Zlenko V.A., Ivanov N.P., Nagorny L.L. Method for producing of molybdates or tungstates of zinc or cadmium. Inventor certificate of USSR N 1784583. (in Russian).
5. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. System N 5. W. Berlin: Verlag Chemie. 1933. 397 p.
6. Schultze Von D., Wilke K.-Th., Waligora Ch. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1967. V. 352. P. 184 – 191. DOI: 10.1002/zaac.19673520308
7. Григорьева Л.Ф. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Вып. 2. Двойные системы. Ч. 4. Л.: Наука. 1988. 348 с.;
Grigorieva L.F. State diagrams of systems of refractory oxides. Issue 2. Binary systems. Ch 4. L.: Nauka. 1988. P. 348 (in Russian).
8. Mancheva M., Iordanova R., Dimitriev Y. // J. Alloy Comp. 2011. V. 509. N 1. P. 15-20.
9. Ryu J.H., Lim C.S., Auch K.H. // Mater. Lett. 2003 V. 57. N 9-10. P. 1550-1554.
10. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк. 2006. 528 с.;
Stromberg A.G., Semchenko D.P. Physical chemistry. M.: Vysshaya shkola. 2006. 528 p. (in Russian)
11. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Т. 2. М.: Мир. 1963. 275 с.;
Hauffe K. Reactions in solids and on their surfaces. V.2. New York: Wiley. 1963. 275 p.
12. Кнотко А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела. М.: Издательский центр «Академия». 2006. 304 с.;
Knotko A.V., Presnyakov I.A., Tretyakov Y.D. Solid State Chemistry. M.: Publishing Center "Academy". 2006. 304 p. (in Russian).
13. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука. 1978. 320 с.;
Mokhosoev M.V., Alekseev F.P., Lutsyk V.I. Phase diagrams of molybdate and tungstate systems. Novosibirsk: Nauka. 1978. 320 p. (in Russian).
14. Посыпайко В.И. и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 3. М.: Metallurgy. 1979. 204 с.;
Posypaiyko V.I. Melting diagrams of salt systems. Ch 3. M.: Metallurgy. 1979. 204 p. (in Russian).
15. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат. 1960. 1016 с.;
Gillebrand V.F., Lendel G.E., Bright G.A., Hoffman D.I. Practical guide on inorganic synthesis. M.: Goskhimizdat. 1960. 1016 p. (in Russian).
16. Шурдумов Г.К., Тлимахова Е.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 11 – 15;
Shurdumov G.K., Tlimakhova E.H. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 11 - 15 (in Russian).

Н.Г. Вилкова*, С.И. Мишина**, О.В. Дорчина*

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБИЗОВАННОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА ПЕН

(*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,

**Пензенский государственный университет)

e-mail: kryotr10@pguas.ru

Изучены свойства пен, стабилизированных гидрофобизованным гидроксидом алюминия. С помощью разработанного метода изучена деформация пен под действием избыточного (по сравнению с атмосферным) давления. В качестве сравнительной характеристики устойчивости пен на сжатие использовали величину относительного изменения объема пены по сравнению с начальным, $\Delta V/V$. Устойчивые к деформациям пены получены из суспензий сульфата алюминия и масляной кислоты только при высоком (10%) содержании гидрофобизованных частиц и значениях краевого угла их смачивания $\theta = 41^\circ$.

Ключевые слова: пена, синерезис, метод FPDT, гидроксид алюминия, масляная кислота, гидрофобизатор, твердые частицы

Эмульсии и пены, стабилизированные твердыми частицами, интенсивно исследуются в последние годы ввиду перспективности их технологических приложений [1-10]. Это связано с тем, что в таких системах можно полностью остановить процесс выделения жидкости (синерезис пены), диффузионный перенос газа и увеличить практически неограниченно время жизни. В эмульсиях, стабилизированных твердыми частицами, подробно исследованы свойства пленок, разделяющих капли, зависимость их устойчивости от капиллярного давления и степени гидрофобности частиц [3].

В последние годы удалось получить и пены, стабилизированные твердыми частицами (с добавкой ПАВ-модификаторов или без них) [4-10]. Преимущество использования смесей ПАВ с твердыми нано- или микрочастицами заключается в том, что в отличие от стабилизации твердыми частицами без ПАВ, где трудно получить большие объемы пены, в пене с добавками ПАВ на этапе пенообразования вследствие динамической устойчивости пленок и пузырьков обеспечивается возможность адсорбции и закрепления частиц на поверхностях раздела и становится возможной стабилизация поверхностей с большой площадью. В работах [6, 8, 10] было изучено влияние краевого угла смачивания кремнезема на устойчивость пен. Показано, что пены с высотой столба $H=1$ см, стабилизированные гидрофобизованным кремнеземом Ludox HS-40, при значениях краевого угла смачивания частиц менее 45° неустойчивы и, как правило, быстро послойно разрушаются при действии приложенного пониженного перепада давления $\Delta P_1=5$ кПа [6]. Возможной причиной малой

устойчивости таких пен является слабое закрепление модифицированных частиц на границе раздела вода/воздух. В частности установлено, что частицы кремнезема с малой степенью гидрофобизации поверхности ($\theta = 20^\circ$) [8] не приводят к заметному снижению поверхностного натяжения на границе раздела вода/газ. Напротив, наиболее устойчивые пены, стабилизированные кремнеземом Ludox HS-40, получены при значениях краевого угла смачивания $\theta \approx 45^\circ-50^\circ$ [8]. При увеличении краевого угла смачивания частиц до указанных значений наблюдали также увеличение напряжения сдвига и вязкости в суспензиях, стабилизированных гидрофобизованным кремнеземом [10]. Пены, стабилизированные частицами различной природы (гидрофобизованные порошки металлов, оксидов металлов и др.), вероятно, будут иметь различные свойства. Получение таких дисперсных систем является основой для производства новых материалов.

Целью работы является изучение свойств пен, стабилизированных гидрофобизованными частицами гидроксида алюминия.

1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**1.1. Получение пен**

Для разработки оптимального состава изучали влияние pH среды на процесс коагуляции и свойства образующейся пены. Известно, что растворы солей алюминия (сульфат алюминия, хлорид алюминия) образуют золи различного заряда при изменении реакции среды. Исходные растворы этих солей имеют кислую реакцию. В частности, при добавлении щелочи до pH 5 образуется золь гидроксида алюминия. Точка нулевого заряда

частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$, приготовленных выщелачиванием водорастворимых солей алюминия, равна pH 6.7 [10].

При встряхивании такого золя с раствором масляной кислоты (МК) молекулы кислоты химически адсорбируются на поверхности микрохлопьев $\text{Al}(\text{OH})_3$, образуя бутират алюминия, который является стабилизатором пены. Схема адсорбции бутиратаниона на положительно заряженной поверхности частиц представлена в работе [5]. Чем больше концентрация кислоты (при определенной концентрации золя), тем в большей степени гидрофобизируются частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$. Отметим также, что пены получались только при добавлении масляной кислоты к раствору сульфата алюминия и дальнейшем изменении pH до 4,8-5 двухмолярным раствором гидроксида натрия. Напротив, изменение pH раствора сульфата алюминия до указанных значений и последующее добавление масляной кислоты не приводило к образованию пены.

1.2. Исследование устойчивости пен под действием разрежения

Определение устойчивости тонких слоев пен под действием приложенных (пониженных) перепадов давления или разрежений проводили методом FPDT – Foam Pressure Drop Technique [11]. Устройство для исследования описано также в [9].

Небольшое количество пены (объемом 0,2-0,3 мл) помещали на пористый керамический фильтр, пропитанный раствором пенообразователя, и закрывали образец пены стеклянной пластиной. Использовалось несколько фильтров с диаметром пор от 1,4 до 20 мкм. Пространство под фильтром соединяли с емкостью с пониженным (по сравнению с атмосферным) давлением ΔP_1 . Приложенный перепад давлений ΔP_1 измеряли U-образным водным манометром или вакуумметром. Высоту слоя пены (2-3 мм) задавали с помощью стеклянных пластин. Пену накрывали стеклянным стаканом с плоским дном для предотвращения процесса испарения. С помощью микроскопа контролировали процесс коалесценции пузырьков пены. Для характеристики устойчивости использовали процент (D, %) разрушения определенной площади пенного слоя в течение 30 мин.

1.3. Сжатие пены под действием избыточного давления

Для исследования свойств пен на сжатие (рис. 1) нами использована система стандартного оборудования и программа “L-микро”.

1.4. Определение краевых углов

Измерения краевых углов оттекания воды проводили при температуре 25 °С. Краевые углы определяли методом сидячей капли на поверхно-

сти слоя гидрофобизованного гидроксида алюминия, осажденного на поверхность стекла, предварительно очищенного хромовой смесью. Фото съемку пузырька газа проводили цифровым фотоаппаратом и веб-камерой с переменным десятикратным цифровым изменением увеличения. Изображение проецировали на экран компьютера. В табл. 1 представлены результаты определения краевых углов, которые образуются между пенным пузырьком, стабилизированным гидрофобизованными частицами, и стеклянной пластинкой.

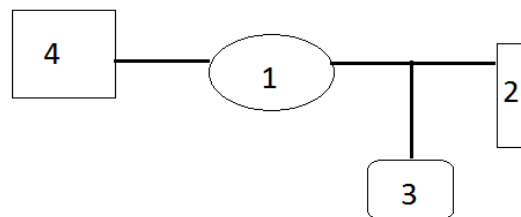


Рис. 1. Схема установки для исследования пены на сжатие. Датчик давления (1), измеряющий разность между давлением газа в контролируемом объеме и атмосферным давлением с точностью $\pm 2\%$, датчик имеет штуцер для присоединения резиновой или пластиковой трубки, соединенной с пробиркой (2) и насосом (3), подключаемым к компьютеру (4)
Fig. 1. Set-up scheme for the study of foam compression. Pressure sensor (1) measuring difference between gas pressure in a controlled volume and atmospheric pressure with accuracy of $\pm 2\%$. The sensor has a connecting pipe for connection to rubber or plastic tube connected with test tube (2) and pump (3). The sensor is connected to computer (4)

Таблица 1
Зависимость устойчивости пен, стабилизированных модифицированным гидроксидом алюминия, при изменении краевого угла смачивания
Table 1. Dependence of the stability of foams stabilized by modified aluminum hydroxide at the change in the contact angle

Исходная суспензия	Краевой угол $\theta, ^\circ$	% разрушения
3% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,6\text{МК}$	42	80
3% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 1,2\text{МК}$	46	50
3% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2,5\text{МК}$	56	15
3% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3,5\text{МК}$	59	10

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлена зависимость устойчивости слоев пены ($H = 3$ мм), стабилизированных гидрофобизованным гидроксидом алюминия, при изменении краевого угла смачивания (метод FPDT). Пониженный перепад давления составлял 10 кПа. Как видно из приведенной таблицы, устойчивость пен возрастает по мере увеличения степени гидрофобизации частиц-стабилизаторов. Наименее устойчивые пены образуются при $\theta = 42^\circ$. В этом случае разрушается 80% площади пенного слоя. Пены с высотой столба $H = 1$ см, стабилизированные гидрофобизованным кремнеземом Ludox HS-40, при значениях краевого угла

смачивания частиц кремнезема менее 45° также неустойчивы и, как правило, быстро послойно разрушаются при действии приложенного пониженного перепада давления, как было отмечено ранее [6]. Наиболее устойчивые пены, стабилизированные кремнеземом Ludox HS-40, получены при значениях краевого угла смачивания $\theta \approx 45^\circ - 50^\circ$ [8]. Дальнейшая модификация поверхности кремнезема не повышала устойчивость образующейся пены. Устойчивые пены, стабилизированные гидрофобизованным сульфатом алюминия, образуются и при более высоких (по сравнению с кремнеземом) краевых углах смачивания частиц. Краевым углам смачивания модифицированных частиц в исходной суспензии 56 и 59° соответствует только 15% и 10% разрушения пенного слоя.

Особое практическое значение имеет изучение свойств пен на сжатие. Деформация пен под действием избыточного давления должна приводить к изменению объемной доли жидкости в них (или кратности), а также влиять на устойчивость. Ранее показано, что синерезис в пенах, стабилизированных твердыми частицами, замедлен по сравнению с синерезисом в пенах, стабилизированных ионогенным ПАВ. Пены, содержащие гидрофобизованные частицы на границе раздела фаз и в объеме, остаются низкократными (кратность не более 4) даже при сжатии пенного столба.

В данной работе получена сравнительная характеристика пен, стабилизированных твердыми модифицированными частицами различной природы (гидрофобизованным аэросилом и гидрофобизованным гидроксидом алюминия) исследованием зависимости изменения объема пенного столба (ΔV) от действующего избыточного перепада давления ΔP (установка приведена на рис. 1). Полученные данные представлены на рис. 2.

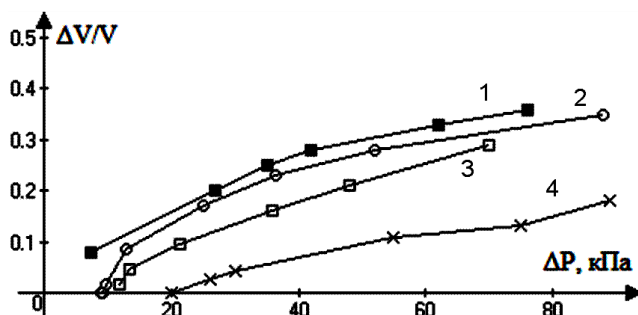


Рис. 2. Зависимость относительного изменения объема пенного столба от действующего избыточного перепада давления: 1 – $0,5\% \text{ ALS} + 0,3\% \text{ МК}$, 2 – $\text{DDSNa} + 0,4 \text{ NaCl}$, 3 – $3\% \text{ ALS} + 0,3\% \text{ МК}$, 4 – $4\% \text{ аэросил} + 40 \text{ ммоль/л гексиламина}$
Fig. 2. The dependence of the relative change in the volume of the foam column on the current excessive pressure drop: 1 – $0.5\% \text{ ALS} + 0.3\% \text{ BA}$, 2 – $\text{DDSNa} + 0.4 \text{ NaCl}$, 3 – $3\% \text{ ALS} + 0.3\% \text{ BA}$, 4 – $4\% \text{ aerosil} + 40 \text{ mmol/l of hexylamine}$

Как видно из рис. 2 (кр. 1), суспензии состава $0,5\% \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,3\% \text{ МК}$ ($0,5\% \text{ ALS} + 0,3\% \text{ МК}$, краевой угол смачивания $\theta \approx 31^\circ$) относительно легко изменяют объем при сжатии, подобно пене, стабилизированной ионогенным ПАВ – додецилсульфатом натрия (DDSNa) (кр. 2). При «сбросе» давления столб пены, стабилизированной гидрофобизованным гидроксидом алюминия, возвращается к исходному объему без разрушения.

Напротив, пена, стабилизированная ионогенным ПАВ (DDSNa), диффузионно укрупняется при сбросе давления и частично разрушается. Пены, содержащие малое количество (менее $0,5\%$) частиц-стабилизаторов, легко сжимаются, разрушаясь при этом. Например, при действии избыточного давления 80 кПа относительное изменение объема пены, полученной из суспензии состава $0,3\% \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,3\% \text{ МК}$, составляет $0,65$. Однако дальнейшее повышение избыточного давления до 83 кПа приводит к ее полному разрушению. Увеличение степени модификации частиц до 36° (кр. 3) повышает устойчивость пен к сжатию.

Согласно представленным в табл. 2 данным, повышение краевого угла смачивания частиц-стабилизаторов в исходных суспензиях приводит к росту устойчивости пены при ее деформации. Отметим также, что изменение объема в пене, полученной из суспензии составов $3\% \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,3\% \text{ МК}$ и $0,5\% \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,3\% \text{ МК}$ ($\theta \leq 36^\circ$) приблизительно соответствует изменению объема в пене, полученной из ионогенного ПАВ додецилсульфата натрия ($\Delta V/V = 0,21$).

Таблица 2

Относительное изменение объема пены, стабилизированной модифицированными частицами гидроксида алюминия, $\Delta P = 4 \text{ кПа}$

Table 2. Relative change in volume of foam stabilized by the modified particles of aluminum hydroxide, $\Delta P = 4 \text{ kPa}$

Исходная суспензия	Относительное изменение объема, $(\Delta V/V)$	Краевой угол θ , $^\circ$
$10\% \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,6\% \text{ МК}$	0,06	41
$3\% \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,3\% \text{ МК}$	0,18	36
$0,5\% \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,3\% \text{ МК}$	0,28	31

Необходимо подчеркнуть, что повышение концентрации частиц-стабилизаторов улучшает устойчивость пен. При одинаковых или мало отличающихся краевых углах смачивания твердых частиц (суспензии составов $3\% \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,6\% \text{ МК}$ и $10\% \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,6\% \text{ МК}$, $\theta = 42^\circ$ и 41° соответственно) более устойчивы пены с более высоким содержанием твердой фазы. Как следует из табл. 2, повышение концентрации твердой фазы до 10% приводит к уменьшению деформации пены под

действием нагрузки. Возможной причиной повышенной устойчивости таких пен к деформациям является возрастание напряжения сдвига в исходных суспензиях и динамической вязкости, как это наблюдали ранее в пенах, стабилизированных гидрофобизованным кремнеземом [10].

Таким образом, в работе показано, что устойчивые к деформациям пены получены из суспензий сульфата алюминия и масляной кислоты только при высоком (10%) содержании гидрофобизованных частиц и значениях краевого угла их смачивания $\theta = 41^\circ$. Пены, стабилизированные частицами гидроксида алюминия со степенью модификации поверхности, соответствующей крайвым углам смачивания 31° и 36° , легко деформируются подобно пенам, стабилизированным ионогенным ПАВ. Концентрация частиц в исходной суспензии менее 0,5% приводила к полному разрушению пены в процессе сжатия.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Aveyard R., Clint J.H.** // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. N 17. P. 2681-2697.
2. **Binks B.P., Murakami R.** // Nature Materials. 2006. V. 5. P. 865-869.
3. **Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V.** Emulsion stabilized by solid particles: influence of the capillary pressure / in: Emulsions: Structure, Stability and Interactions, D.N. Petsev (ed.). Amsterdam: Elsevier. 2004. P. 641-676.
4. **Garrett P.R.** Defoaming. Theory and Industrial Application. N.Y.: Marcel Dekker. 1993. 327 p.
5. **Gonzenbach U.T., Studart R.R., Tervoort E., Gauker L.J.** // Langmuir. 2006. V. 22. P.10983-10988.
6. **Vilkova N.G., Elaneva S.I., Kruglyakov P.M., Karakashev S.I.** // Mendeleev commun. 2011. N 21. P. 344-345.
7. **Vilkova N.G., Karakashev S.I., Elaneva S.I.** // Mendeleev commun. 2012. N 22. P.227-228.
8. **Vilkova N.G., Nushtaeva A.V.** //Mendeleev commun. 2013. N 23. P. 155-156.
9. **Вилкова Н.Г., Еланева С.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 9. С. 62-69;
Vilkova N.G., Elaneva S.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2013. V. 56. N 9. P.62-69 (in Russian).
10. **Kruglyakov P.M., Elaneva S.I., Vilkova N.G.** // Advances in Colloid and Interface Science. 2011. V. 165. P. 40-50.
11. **Kosmulski M.** // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 253. P. 77-87.
12. **Exerowa D., Kruglyakov P.M.** Foam and foam films. Amsterdam: Elsevier.1998. 773 p.

Кафедра физики и химии,
кафедра химии и теории и методики обучения химии

УДК 544.332-971.2:543.427: 544.473-039.63

А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин

КИНЕТИКА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МАЛЕАТА НАТРИЯ НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ВОДНОЙ СРЕДЕ(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: afineevskiy@mail.ru

Проведено сравнение кинетических параметров реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия как на традиционных скелетных никелевых катализаторах, так и на катализаторах на основе восстановленного никеля в воде при давлениях 0.1 мПа и 0.8 мПа. Проиллюстрировано влияние способа получения никелевых катализаторов на их дисперсность, и показана зависимость активности различных каталитических систем от размера частиц катализатора. Проведена оценка вклада внутридиффузионного торможения на параметры активности полученных в работе каталитических систем.

Ключевые слова: скелетный никель, пористый никель, нанесённые никелевые катализаторы, восстановление никеля, гидрогенизация, кинетика гидрогенизации, малеат натрия

В настоящее время в промышленности и лабораторной практике в качестве катализаторов реакций гидрогенизации используют как сами переходные металлы, так и их сульфиды и оксиды на различных подложках [1-3]. Основными технологическими процессами, включающими в себя реакции гидрогенизации, являются получение капролактама, анилина, спиртов и восстановление жиров. Каталитические системы в перечисленных процессах, как правило, подбираются на основе никеля и меди, реже палладия [4-6]. Адсорбционные свойства, параметры активности и селективности каталитических систем на основе переходных металлов зависят от множества факторов, таких как химический состав и природа каталитической системы, механизм ускоряемой реакции, пористость, величина удельной поверхности и пр. [7, 8]. При этом при разработке новых катализаторов на практике одним из ключевых параметров часто становится величина удельной поверхности катализаторов [8-10]. Основными способами увеличения поверхности активного металла, доступной участникам реакции гидрогенизации, являются механохимический синтез, химическое воздействие на металлы и сплавы, и использование различных подложек и носителей. Механохимический синтез и активация, как правило, используются при синтезе каталитических систем на основе нескольких активных металлов. При использо-

вании одного активного компонента предпочтение отдают подбору подложек и способов нанесения металла.

При восстановлении соединений, содержащих двойную связь «углерод-углерод» и нитрогруппу, часто используют катализаторы на основе никеля – скелетные никелевые катализаторы, получаемые по различным методикам, а также никель на различных подложках [1]. Основной технологической проблемой при использовании никеля является его пирофорность [11, 12].

В настоящей работе показаны подходы к синтезу различных никелевых катализаторов, показаны корреляции активности полученных катализаторов в реакции восстановления двойной связи «углерод-углерод» в молекуле малеата натрия с размером частиц катализатора. Произведена оценка устойчивости работы нанесенных никелевых катализаторов в условиях промышленного использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие никелевые катализаторы:

1. Скелетный никелевый катализатор (Ni_{skel}), приготовленный по известному методу [13] путем выщелачивания алюминия из Ni-Al сплава. Для получения катализатора сплав измельчали на шаровой мельнице "Активатор-2SL".

2. Пористый никелевый катализатор (Ni_{por}) получали путем удаления остаточного количества алюминия из катализатора, приготовленного в п.1. Для удаления остаточного алюминия использовали метод циклической обработки активного скелетного никеля пероксидом водорода в 8 М водном растворе гидроксида натрия [14].

3. Нанесенные никелевые катализаторы, которые готовили путем осаждения нитрата никеля на выбранной подложке с последующим его разложением и стадией газофазного и жидкофазного восстановления по следующей методике:

Навеску носителя в количестве 10-15 г вносили в насыщенный водный раствор $Ni(NO_3)_2$, после чего проводили осаждение при постоянном перемешивании и температуре 30 °С в течение 10-24 ч, в зависимости от природы носителя. Далее подложку с адсорбированным на поверхности $Ni(NO_3)_2$ отфильтровывали и подвергали прокаливанию при 250 °С в атмосфере аргона в течение 3 ч до полного разложения нитрата никеля и восстанавливали оксид никеля молекулярным водородом в газовой фазе при температуре 350 °С. Затем катализатор переносили в жидкую фазу (воду или водные растворы) с последующим восстановлением в жидкой фазе при 30 °С. Предложенный способ позволяет получать никелевый катализатор на различных подложках с различным количеством нанесенного катализатора путем варьирования концентрации исходных компонентов и условий протекания отдельных стадий синтеза. Режим подъема температуры при восстановлении нанесенного оксида никеля подбирался таким образом, чтобы размер частиц полученного катализатора был минимальным. На рис. 1 показан выбранный режим подъема температуры, который использовался для всех систем.

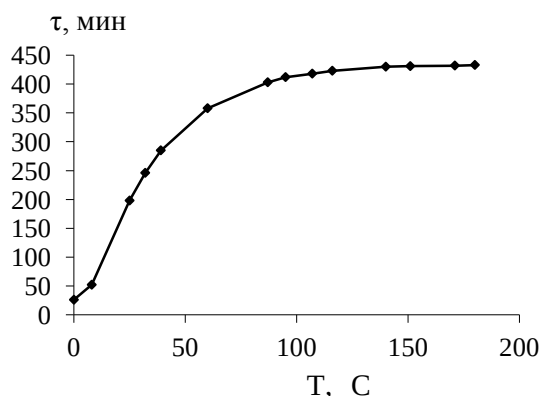


Рис. 1. Временная зависимость температуры при восстановлении нанесенных никелевых катализаторов
Fig. 1. The rate of temperature rise at the reduction of supported nickel catalysts

Гранулометрический анализ полученных образцов катализатора был выполнен с помощью

лазерного гранулометра Analysette 22 Compact фирмы Fritsch. Характеристики полученных в работе образцов никелевого катализатора, способы их получения, максимум радиуса распределения частиц и активность в реакции восстановления малеата натрия в воде при атмосферном давлении и температуре 30 °С приведены в табл. 1.

Таблица 1

Образцы никелевых катализаторов, исследуемые в работе

Table 1. Samples of nickel catalysts studied in the work

Носитель	Условное обозначение	Условия приготовления	Средний радиус, мкм	Активность, $cm^3(H_2)/min \cdot gNi$
Нет	Ni_{skel}	Скелетный никель, полученный по методике [13]	6.1	210
Нет	Ni_{por}	Пористый никель, полученный по методике [14]	4.9	270
Силикагель Л 5/40м	Ni/SiO_2	Время осаждения 10 ч, разложение нитрата натрия 250 °С в течении 2 ч, восстановление водородом в газовой фазе 2 ч при 370 °С	7.8	260
Алюминий оксид ТУ 6-09-3428-73	Ni/Al_2O_3	Время осаждения 10 ч., разложение нитрата натрия 250 °С в течении 2 ч, восстановление водородом в газовой фазе 2 ч при 370 °С	29.4	180
Уголь АРД	Ni/C	Время осаждения 24 ч, разложение нитрата натрия 250 °С в течении 2 ч, восстановление водородом в газовой фазе 2 ч при 370 °С	2.8	5

В серии отдельных опытов были определены величины содержания активного никеля в катализаторе для Ni_{skel} , Ni_{por} и на поверхности катализатора для нанесенных образцов. Результаты определения представлены в табл. 2. Содержание никеля в объеме образцов катализатора определялось путем растворения образцов катализатора в водном растворе соляной кислоты (30%) при кипячении. Конечное количество никеля определялось по данным атомно-абсорбционной спектроскопии (МГА-915МД).

Таблица 2

Количество активного металла Ni в нанесенных катализаторах

Table 2. The amount of active metal in supported Ni catalysts

Образец	w(Ni), %	w (инертной составляющей), %
Ni _{skel}	88.3	11.7
Ni _{por}	98.2	1.8
Ni/C	45	55
Ni/SiO ₂	12.5	87.5
Ni/Al ₂ O ₃	7.1	92.9

Кинетические исследования реакции жидкофазной гидрогенизации проводили статическим методом в нестационарных условиях в герметичном жидкостном реакторе, обеспечивающим интенсивное перемешивание реакционной массы, при атмосферном давлении водорода [15, 16]. Во всех опытах масса NiO вместе с подложкой составляла 1.212 г. Активность катализатора оценивалась по скоростям гидрирования модельного соединения при степенях превращения менее 0.05. Устойчивость работы полученных каталитических систем в промышленных процессах проверялась с помощью восстановления малеата натрия при температуре 30 °C и давлении 0.8 МПа. Процесс проводили в автоклаве типа Вишневого при интенсивном перемешивании жидкой фазы, исключая влияние внутридиффузного торможения на наблюдаемые кинетические параметры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Полученные в работе экспериментальные данные позволяют обсуждать зависимости каталитической активности никелевых катализаторов от способа синтеза катализатора и природы используемых подложек. На рис. 2 представлены кинетические зависимости гидрогенизации малеата натрия в воде в исследуемых каталитических системах при давлении в системе 0.1 МПа.

Согласно данным, представленным на рис. 2, никель, нанесенный на силикагель и глинозем, обладает каталитической активностью сопоставимой или большей, чем у классического никеля Ренея. При этом попытки восстановить окисленный никель Ренея газообразным водородом (образцы 5 и 6) в аналогичных условиях не дали высоких результатов, т.к. полученные образцы обладали незначительной активностью в реакции гидрогенизации двойной связи «углерод-углерод».

Согласно мнению академика Борескова [17], каталитическая активность любых гетерогенных катализаторов пропорциональна величине их удельной поверхности, и как следствие, размеру частиц катализатора. Для установления подобной взаимосвязи были определены размеры частиц чистого носителя и готового катализатора, приведенные на рис. 3-4.

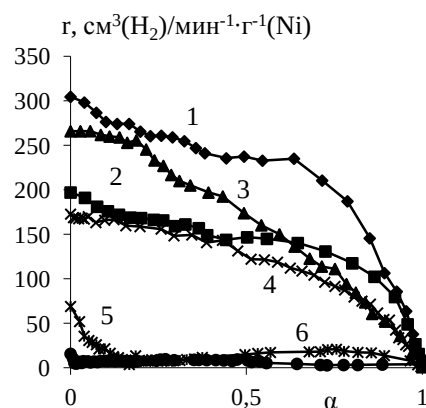


Рис. 2. Зависимости наблюдаемой скорости реакции восстановления малеата натрия от степени превращения водорода на исследованных катализаторах: 1 – Ni_{por}; 2 – Ni_{skel}; 3 – Ni/SiO₂; 4 – Ni/Al₂O₃; 5 – восстановленный водородом при 300 °C окисленный на воздухе Ni_{skel}, помещенный в воду сразу после восстановления; 6 – восстановленный водородом при 300 °C окисленный на воздухе Ni_{skel}, после восстановления хранили на открытом воздухе в течение 20 мин

Fig. 2. Dependences of the observed rate of sodium maleate reduction reaction on the degree of hydrogen conversion on studied catalysts: 1 – Ni_{por}; 2 – Ni_{skel}; 3 – Ni/SiO₂; 4 – Ni/Al₂O₃; 5 – reduced by hydrogen at 300 °C, oxidized in air Ni_{skel}, placed in water immediately after reduction; 6 – reduced by hydrogen at 300 °C, oxidized in air Ni_{skel}, was kept after reduction in the ambient air during 20 min

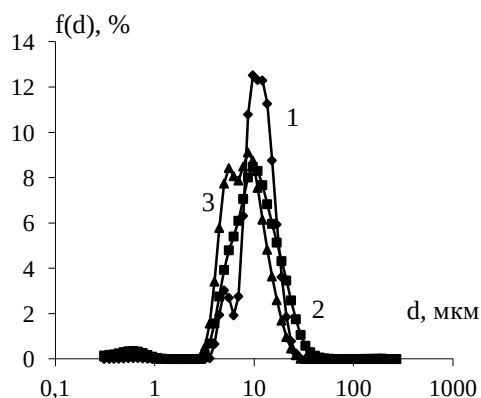


Рис. 3. Функция распределения по размеру частиц: 1–SiO₂; 2–NiO/SiO₂; 3– Ni/SiO₂

Fig. 3. The distribution function of particle size: 1– SiO₂; 2–NiO/SiO₂; 3– Ni/SiO₂

Гранулометрический анализ рис. 3 позволяет обоснованно утверждать, что выбранный способ нанесения металла на силикагель не оказывает заметного влияния на размер частиц полученного катализатора, который был сопоставим с размером частиц скелетного никеля, полученного по известной методике. В тоже время, увеличение зерна катализатора для Ni/Al₂O₃ согласно табл. 1, логично приводит к уменьшению каталитической активности. Однако явное падение размера ядра такого нанесенного катализатора как Ni/C уменьшает каталитическую активность этой системы практически до нуля, что объясняется чрезмерно

большим количеством нанесенного никеля (табл. 2), который по всей видимости, заполнив собой все внутреннее пространство угля, превратил пористое тело в гладкий адсорбент с минимально возможной удельной поверхностью.

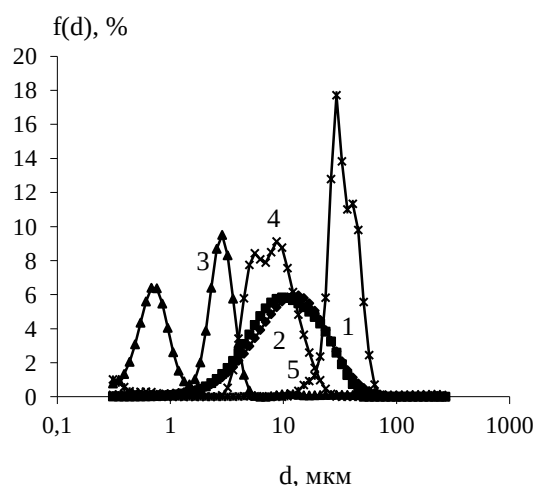


Рис. 4. Функция распределения по размеру частиц катализаторов, используемых в работе: 1– Ni_{skel} ; 2– Ni_{por} ; 3– Ni/C , 4– Ni/SiO_2 , 5– $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 4. The function of particle size distribution of the catalysts used in the work: 1– Ni_{skel} ; 2– Ni_{por} ; 3– Ni/C , 4– Ni/SiO_2 , 5– $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Проверка работоспособности катализатора в условиях, приближенных к промышленным процессам, проводилась при температуре 30 °C и давлении 0.8 МПа. Кинетические кривые восстановления малеата натрия в данных условиях приведены на рис. 5.

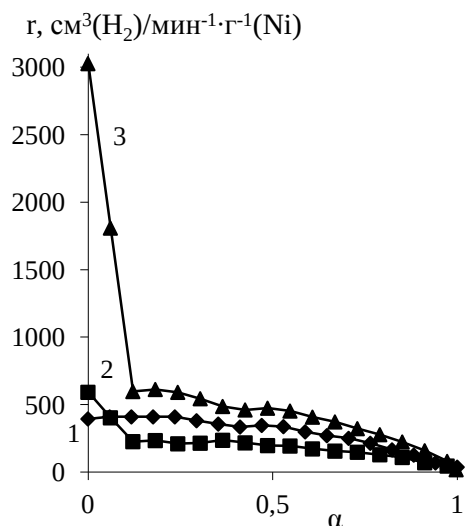


Рис. 5. Зависимости наблюдаемой скорости реакции восстановления малеата натрия от степени превращения водорода на исследованных катализаторах: 1– Ni_{skel} ; 2– Ni/SiO_2 ; 3– $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; при давлении водорода 0.8 МПа и температуре 30 °C в воде

Fig. 5. Dependences of the reduction reaction observed rate of sodium maleate on the degree of hydrogen conversion on studied catalysts: 1 – Ni_{skel} ; 2 – Ni/SiO_2 ; 3 – $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; under a hydrogen pressure of 0.8 MPa and at temperature of 30 °C in water

Вывод о работоспособности частиц катализатора подтверждается данными гранулометрического анализа катализатора после протекания реакции под давлением 0.8 МПа. Размеры частиц скелетного никелевого катализатора незначительно изменялись в сторону уменьшения, что отражается на рис. 5, в реализации нулевого порядка по реагенту на протяжении 80% времени реакции, в отличие от вида кинетической кривой на рис. 2, где область нулевого порядка является менее протяженной. В то же время, нанесенные никелевые катализаторы в таких условиях протекания процесса заметно увеличивали средний радиус (до 10%), что приводило к большему углу наклона кинетической кривой на рис. 5, в отличие от рис. 2.

Параметры каталитической активности исследуемых в работе систем были рассчитаны по методикам [13] и представлены в табл. 3. В качестве основных кинетических параметров реакций жидкофазной гидрогенизации принято использовать скорости (r_n) и константы скорости (k_n) при степенях превращения гидрируемого соединения близких к 0.05.

Таблица 3

Параметры каталитической активности никелевых катализаторов в реакции восстановления малеата натрия в воде при 30 °C

Table 3. Parameters of the catalytic activity of nickel catalysts for the reduction reaction of sodium maleate in water at 30 °C

Катализатор	Давление 0.1 МПа		Давление 0.8 МПа	
	r_n^0 , моль/(с·кг)	k_n^0 , с ⁻¹	r_n^0 , моль/(с·кг)	k_n^0 , с ⁻¹
Ni/C	5	22	<5	<20
Ni/SiO ₂	260	1147	403	1868
Ni/Al ₂ O ₃	180	794	1808	8382
Niskel	210	926	409	1896
Nipor	270	1191	-	-

Данные, представленные в табл. 3, позволяют сделать выводы о каталитической активности полученных в работе катализаторов и вкладе внутридиффузионного торможения в исследуемые процессы. Согласно данным рис. 5 и табл. 3 увеличение давления приводит к заметному росту каталитической активности. При этом наиболее чувствительным оказывается система $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, где начальная скорость процесса возрастает в 10 раз, а текущее значение скорости больше аналогичных значений для давления в 0,1 МПа в 3-4 раза. Во всех остальных случаях для Ni/SiO_2 и Ni_{skel} возрастание активности не столь значительное и составляет примерно 1,5-2 раза. Данное явление, оставаясь закономерным и при очевидном сохранении нулевых порядков реакции, отвечает кинетическому закону действующих масс.

Одновременно с этим, наибольший среди исследованных частиц размер $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и наименьшее содержание активного металла приводят к выводу о наименьшем вкладе внутридиффузионного торможения в процесс жидкофазной гидрогенизации в этой системе. В то время как уменьшение размера ядра катализатора и увеличение содержания никеля существенно повышают роль диффузионных процессов в системах Ni/SiO_2 и Ni_{skel} , где повышение давления не вызывает пропорциональных изменений скорости процесса.

ВЫВОДЫ

В работе был рассмотрен относительно простой и экономически целесообразный метод получения никелевых катализаторов на различных подложках. Данный метод синтеза позволяет получать катализаторы на основе переходных металлов, аналогичные по своим адсорбционным и каталитическим свойствам к распространенному в промышленной и лабораторной практике никелю Ренея и обладающие возможностью полной регенерации. Показан подход к научно-обоснованному подбору подложек для нанесения никеля. Экспериментально показана работоспособность катализатора в условиях, аналогичных условиям проведения реакций восстановления в промышленности.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект №1800).

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu C.Y. // Fuel Proc. Tech. 2015. V. 134. P. 168-174.
2. Wang G.W., Jin Y., Liu G.J., Li Y.D. // Energy & Fuels. 2013. V. 27. N 8. P. 4448-4456.
3. Wang J., Fan G., Wang H., Li F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. N 24. P. 13717-13726.
4. Boldrini D.E., Tonetto G.M., Damiani D.E. // Chem. Eng. J. 2015. V. 270. P. 378-384.
5. Lin L., Zhang T., Zhang X., Liu H., Yeung K.L., Qiu J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 10906-10913.
6. Rover M.R., Hall P.H., Johnston P.A., Smith R.G., Brown R.C. // Fuel. 2015. V. 153. P. 224-230.
7. Lukin M.V., Afineevskii A.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. N 7. P. 1173-1177.
8. Smith A.J., Trimm D.L. // Annu. Rev. Mater. Res. 2005. V. 35. P. 127-142.
9. Hu H. // J. Catal. 2006. V. 237. N 1. P. 143-151.
10. Hu H. // J. Catal. 2004. V. 221. N 2. P. 612-618.
11. Dulle J., Nemeth S., Skorb E. V., Irrgang T., Senker J., Kempe R., Andreeva D. V. // Adv. Funct. Mat. 2012. V. 22. N 15. P. 3128-3135.
12. Осадчая Т.Ю., Ильин А.А., Афинеевский А.В., Проzorov Д.А., Румянцев Р.Н., Лукин М.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 2. С. 82-83; Osadchaya T.Yu., Ilyin A.A., Afineevskiy A.V., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Lukin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 2. P. 82-83 (in Russian).
13. Улитин М.В., Барбов А.В., Шалухин В.Г., Гостикин В.П. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497-505; Ulitin M.V., Barbov A.V., Shalukhin V.G., Gostikin V.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1993. V. 66. N 3. P. 497-505 (in Russian).
14. Койфман О.И., Улитин М.В. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. 2009. 256 с.; Koifman O.I., Ulitin M.V. Problems of thermodynamics of surface phenomena and adsorption. Ivanovo: ISUCT. 2009. 256 p. (in Russian).
15. Lukin M.V., Prozorov D.A., Ulitin M.V., Vdovin Y.A. // Kin. catal. 2013. V. 54. N 4. P. 412-419.
16. Lukin M.V., Afineevskiy A.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. V. 49. N 4. P. 451-454.
17. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986. С. 3-70; Boreskov G.K. Heterogeneous Catalysis. M.: Nauka. 1986. P. 3-70 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра физической и коллоидной химии

Е.В. Линок*, Г.Л. Пашков*, С.В. Сайкова**, М.В. Пантелеева*, А.М. Жижаев*, С.А. Козлова*

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА КОБАЛЬТА (II), ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ

(*Институт химии и химической технологии СО РАН,

**Сибирский федеральный университет)

e-mail: vitaelen@gmail.com, pashkov@icct.ru, ssai@mail.ru, vp414@mail.ru, sakozlova@gmail.com

В работе рассматриваются два подхода к синтезу гибридных материалов: «one-pot» метод и интеркаляция. Продукты исследовали методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-Фурье спектроскопии, электронной микроскопии. В результате подобраны условия получения органо-неорганических композитов на основе гидроксида кобальта (II), содержащего аминоксидат, ацетат или додецилсульфат.

Ключевые слова: гидроксид кобальта, анионит, синтез, интеркаляция

В последнее время внимание исследователей направлено на поиск новых методов синтеза гибридных материалов, в частности, имеющих органо-неорганическую природу, которые находят широкое применение в качестве селективных сорбентов, модифицированных электродов, катализаторов, нанореакторов, прекурсоров для получения наноматериалов, органических магнитов и т.п. [1-4]. Они могут быть получены непосредственно в процессе прямого синтеза («one-pot» метод) или постсинтетической обработкой полученного материала – интеркаляцией. Интеркаляция протекает в основном без использования высоких температур и давлений. Важной особенностью этого процесса является сохранение целостности структуры исходного вещества.

Несомненный интерес представляет интеркаляция гидроксидов переходных металлов, имеющих слоистую структуру. Слоистые гидроксиды (СГ) по своей структуре похожи на природную глину, они включают металлосодержащие слои, свободные молекулы воды и анионы в межслоевом пространстве [5-6]. Посредством введения частиц «гостей» в слои исходного вещества можно получить новый материал с заданными физическими и химическими свойствами.

В литературе [4, 7-9] описано внедрение различных анионов: Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , анионных комплексов переходных металлов, а также анионов органических молекул, таких как додецилсульфат, додецилбензолсульфонат, аминоксидат в структуру СГ. Анионы органических молекул встраиваются между слоями, увеличивая межслоевое расстояние в несколько раз и снижая плотность заряда слоев гидроксида. Так, в [9] проводили замещение нитрат-ионов в $\text{Co}(\text{OH})\text{NO}_3$ на додецилсульфат-ион

посредством обработки 0,3 г $\text{Co}(\text{OH})\text{NO}_3$ 30 мл 9,7 М водного раствора додецилсульфата натрия при комнатной температуре в течение 3 сут. По данным РФА, межслоевое расстояние в решетке полученного продукта увеличилось с 6,9 до 29,2 Å.

В работе [6] «one-pot» методом получали органо-неорганический материал состава $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. К растворенным в воде нитрату кобальта и додецилсульфату натрия при перемешивании добавляли по каплям 30% гидроксида аммония в течение 60 мин. Согласно данным рентгенофазового анализа, в полученном продукте межслоевое расстояние увеличилось с 9,6 до 25,8 Å. Авторы предлагают использовать данный материал в качестве металлоорганического магнита.

В дальнейшем интеркалированные слоистые материалы могут подвергаться расщеплению в органических растворителях, таких как октанол-1, бутанол-1, деканол-1, формамид, ацетон. Впервые расщепление было проведено в конце XX века французскими учеными под руководством Mariko Adachi-Pagano [10]. В качестве исходного материала использовали СГ состава $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Zn}_2\text{Al}-\text{Cl}]$). Авторы внедряли анион додецилсульфата в межслоевое пространство СГ. По данным РФА межслоевое расстояние увеличилось с 7,7 до 25,2 Å. Полученную суспензию $[\text{Zn}_2\text{Al}-\text{DS}]$ выдерживали в бутаноле 16 ч при температуре 120 °С, в результате синтеза был получен стабильный коллоидный раствор. Межслоевое расстояние нового образца ($[\text{Zn}_2\text{Al}-\text{DS}]_{\text{recov}}$) составило 29,3 Å. Авторы отмечают, что получение коллоидных растворов СГ в результате расщепления имеет большое значение для созда-

ния новых материалов с химически реактивной поверхностью для приготовления органических пленочных покрытий с характерными для неорганических веществ свойствами, которые востребованы для электрохимических приложений.

А, к примеру, в [9] интеркалированный додецилсульфатом гидроксид кобальта (II) в присутствии мочевины обрабатывали бутанолом-1 при 200 °С в течение 18 ч в автоклаве. В результате получили суперпарамагнитные наночастицы Co_3O_4 .

В данной работе использовали α -модификацию гидроксида кобальта (II), имеющего слоистую структуру. Ранее [11-12] нами был предложен новый подход к синтезу данного соединения, основанный на использовании в качестве реагента – осадителя анионита АВ-17-8 в ОН-форме. Полученный таким способом продукт имеет состав $\text{Co}(\text{OH})_{1,74}(\text{CO}_3)_{0,13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и содержит небольшое количество карбонат-ионов и молекулы воды в межслоевом пространстве, которые могут легко обмениваться на другие анионы и молекулы.

Целью работы является синтез гибридных органо-неорганических материалов на основе α -модификации гидроксида кобальта (II) двумя способами: «one-pot» методом и интеркаляцией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован гелевый сильноосновной анионит АВ-17-8 в ОН-форме с размером зерна 0,25-0,50 мм, имеющий высокий доннанный потенциал, препятствующий проникновению катионов в фазу сорбента. Исходный анионит в хлоридной форме отмывали от мономеров, заливая 1,0 М раствором NaCl. Далее переводили в ОН-форму, обрабатывая 5 раз 2,0 М раствором NaOH при соотношении объемов жидкой и твердой фаз, равном 3, и выдерживая каждый раз по 1 ч. Сорбент отмывали водой до pH 6-7, высушивали при 60 °С (ПОЕ = 2,2 ммоль-экв/г) [13-14].

Интеркаляция: к 0,5 г α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ (подробная методика синтеза данной модификации гидроксида кобальта (II) приведена в [13-14]) добавили 0,25 М раствор NaA* ($V = 25-75$ мл) при комнатной температуре и перемешивании в течение 3 сут. После контакта фазы разделяли, пропуская их последовательно через сито с диаметром отверстий 0,25 мм (для отделения анионита) и фильтр «синяя лента» (для отделения осадка). Полученный осадок высушивали при 80 °С в сушильном шкафу.

«One-pot» синтез: 11 г анионита приводили в контакт со смесью 0,25 М растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ($V = 25$ мл) и NaA ($V = 25-75$ мл) при комнатной температуре и постоянном перемешивании в те-

чение 1 ч на шейкере (частота 200 встряхиваний в минуту). Фазы разделяли, пропуская их последовательно через сито с диаметром отверстий 0,25 мм (для отделения анионита) и фильтр «синяя лента» (для отделения осадка). Полученный осадок высушивали при 80 °С в сушильном шкафу.

Съемку рентгенограмм осуществляли на дифрактометре X'Pert Pro (PANalytical, The Netherlands) с излучением $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$, высокоскоростным детектором PIXcel и графитовым монохроматором. Сканирование проводили в угловом интервале 1-10° 2 θ , с шагом 0,026° и накоплением в точке 150-200 с. Обработка рентгенограмм проводилась с использованием полного профиля. ИК-Фурье спектроскопию проводили на ИК-Фурье спектрометре Vector 22 фирмы Bruker. Образцы для последней прессовались в виде дисков со спектрально чистым KBr. Навески вещества и матрицы были постоянными, каждый спектр получался в результате 100 сканирований в интервале 450-4000 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} . Микрофотографии получали на настольном микроскопе Hitachi TM3000 Комплексный термический анализ осадков проведен в интервале 20-950°С, скорость нагрева 10 °С/мин (NETZSCH STA 409 PC «Luxx»). Разрешение весов 0,002 мг; разрешение термопары T: 0,1°С; ДСК: 0,01 мкВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интеркаляция гидроксида кобальта

Исходные рентгеноаморфные образцы α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ обрабатывали в течение 3 сут различными объемами растворов аминокетата, ацетата и додецилсульфата натрия. На рис. 1 приведены ИК спектры полученных образцов после контакта с 75 мл солей (спектры материалов, обработанных 25 и 50 мл, похожи и не приводятся). Вид спектральных кривых образцов после интеркаляции практически не отличается от спектра исходного материала: полосы поглощения при 830 и 1450-1500 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям карбонат-ионов, находящихся в межслоевом пространстве и связанных электростатически; широкий максимум при 3500 cm^{-1} относится к валентным колебаниям ОН-групп и характерен для α -модификации $\text{Co}(\text{OH})_2$. В продуктах отсутствуют полосы поглощения в области 2853-2955 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний С-Н групп в алкильной цепи органического аниона, и, следовательно, в нашем случае данным способом не удалось получить органо-неорганический материал. Вероятно, комнатной температуры и давления недостаточно для преодоления плотности заряда гидроксидных слоев.

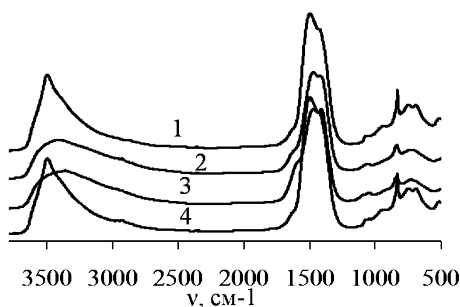


Рис. 1. ИК спектры поглощения исходного образца $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ (1) и продуктов его обработки додецилсульфатом (2), аминоке-
ацетатом (3) и ацетатом (4) натрия

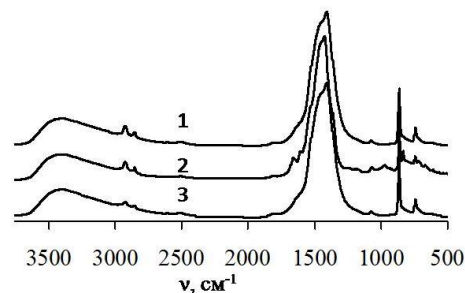
Fig. 1. IR absorption spectra of $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ initial sample (1) and its products after the processing by dodecyl sulfate (2), aminoac-
etate (3), and acetate (4)

«One-pot» синтез

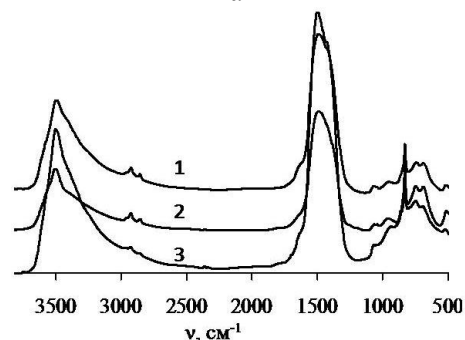
Органо-неорганические материалы полу-
чали анионообменным осаждением из нитратного
0,25 М раствора кобальта (II) сильноосновным
анионитом АВ-17-8(ОН) в присутствии различных
объемов 0,25 М растворов аминоке-
ацетата, ацетата
и додецилсульфата натрия. ИК-спектры осадков,
полученных в результате «one-pot» синтеза, при-
ведены на рис. 2. Они подобны спектру исходного
образца $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ (рис. 1, кр. 1), но во всех слу-
чаях проявляются дополнительные полосы по-
глощения в области $2853\text{--}2955\text{ cm}^{-1}$, характерные
для валентных колебаний С-Н групп, что свиде-
тельствует о внедрении органических анионов.
Интенсивность этих полос закономерно возраста-
ет при увеличении объема раствора используемой
органической соли от 25 до 75 мл.

Полученные образцы исследовали мето-
дом комплексного термического анализа. На рис. 3,
для примера, приведена термограмма образца,
полученного в присутствии 50 мл ацетата натрия
(образец 6, таблица). Наблюдаемый на кривой
ДСК эндоэффект с максимумом при температуре
 105°C обусловлен потерей воды; экзотермиче-
ский эффект в интервале $160\text{--}320^\circ\text{C}$ связан с уда-
лением воды в результате дегидроксилирования
 Co(OH)_2 , а также выделением углекислого газа в
результате разложения межслоевых анионов CO_3^{2-}
и CH_3COO^- . Слабо выраженные экзо- и эндоэф-
фекты в интервале $375\text{--}500^\circ\text{C}$ могут быть объясне-
ны разложением органической фазы образцов, а
также окислением кобальта (II) до кобальта (III).
Конечный продукт термического разложения гид-
роксида кобальта (II) при 900°C – CoO [15]. Из
данных термограмм рассчитали молярную массу
полученного органо-неорганического материала
(таблица). Ее увеличение по сравнению с молярной
массой $\alpha\text{-Co(OH)}_2$, образующегося в данных усло-
виях в отсутствие органической соли (111 г/моль),

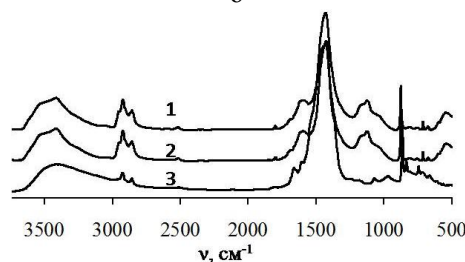
свидетельствует об успешном внедрении органи-
ческого аниона в межслоевое пространство гид-
роксида.



a



б



в

Рис. 2. ИК спектры образцов Co(OH)_2 , полученных в присут-
ствии аминоке-
ацетата (а), ацетата (б) и додецилсульфата натрия
(в). 1 – 75 мл, 2 – 50 мл, 3 – 25 мл

Fig. 2. IR spectra of $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ samples obtained with aminoac-
etate (a), acetate (б), and dodecyl sulfate (в). 1 – 75 ml, 2 – 50 ml,
3 – 25 ml

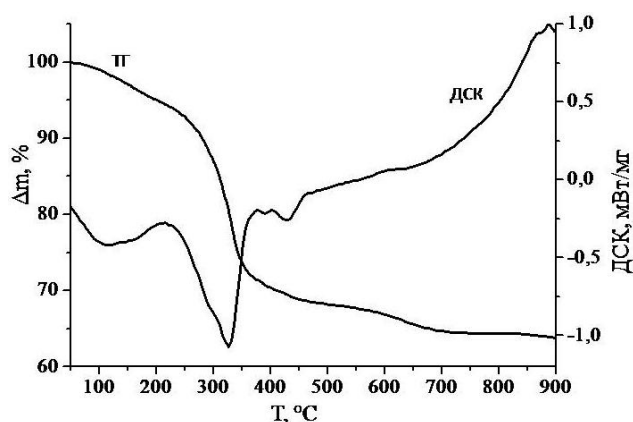


Рис. 3. Термограмма органо-неорганического материала на
основе гидроксида кобальта (II) и ацетата

Fig. 3. The thermogram of organic-inorganic material based on
cobalt (II) hydroxide and acetate

Таблица 1

Влияние условий «one-pot» метода на молекулярную массу органо-неорганических материалов (по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК))

Table 1. The impact of conditions of «one-pot» method on a molar mass of organic-inorganic materials (on data of DSC)

№	Условия синтеза		Потеря массы по ДСК, %	Рассчитанная молекулярная масса по ДСК, г/моль
	NaA	V _{NaA}		
1	-	-	32,4	111
2	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	25	47,1	142
3		50	50,2	149
4		75	51,7	151
5	NH ₂ CH ₂ COONa	25	36,0	117
6		50	40,3	125
7		75	39,8	125
8	CH ₃ COONa	25	34,9	115
9		50	36,8	119
10		75	37,8	121

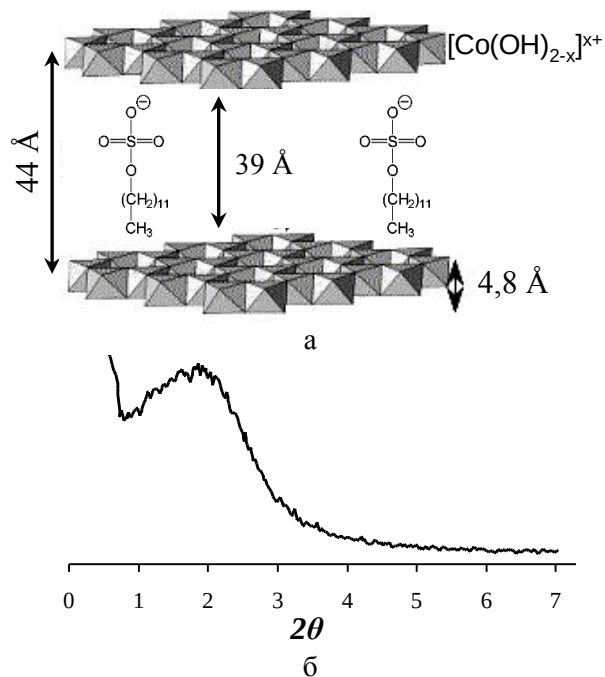


Рис. 4. Схематическое представление органо-неорганического материала на основе α -Co(OH)₂ и додецилсульфата натрия (а) и его дифрактограмма, снятая в малоугловой области (б)

Fig. 4. Schematic representation of organic-inorganic material based on α -Co(OH)₂ and dodecyl sulfate (a), and its low angle X-ray diffraction pattern (b)

РФА является основным структурным методом, позволяющим судить о внедрении анионов в межслоевое пространство слоистого материала. Оценить процесс можно по увеличению межплоскостных расстояний, которые определяются положением максимумов на дифрактограмме соеди-

нения. Поскольку в процессе анионообменного синтеза гидроксида кобальта, как правило, формируется турбостратная (разупорядоченная) структура α -модификации [14, 16], провели рентгенофазовое исследование в малоугловой области (рис. 4б) органо-неорганического материала, полученного «one-pot» синтезом, содержащего, по данным термического анализа и ИК-спектроскопии, наибольшую долю органической фазы (образец 4, таблица). По формуле Вульфа-Брэгга [17] рассчитали межслоевое расстояние в этом образце, которое оказалось равным 39 Å (за вычетом толщины металл-гидроксидного слоя 4,8 Å), что почти в 5 раз больше, чем расстояние между слоями в гидроксиде кобальта (II), образующемся в данных условиях в отсутствие органических солей (8 Å) [18].

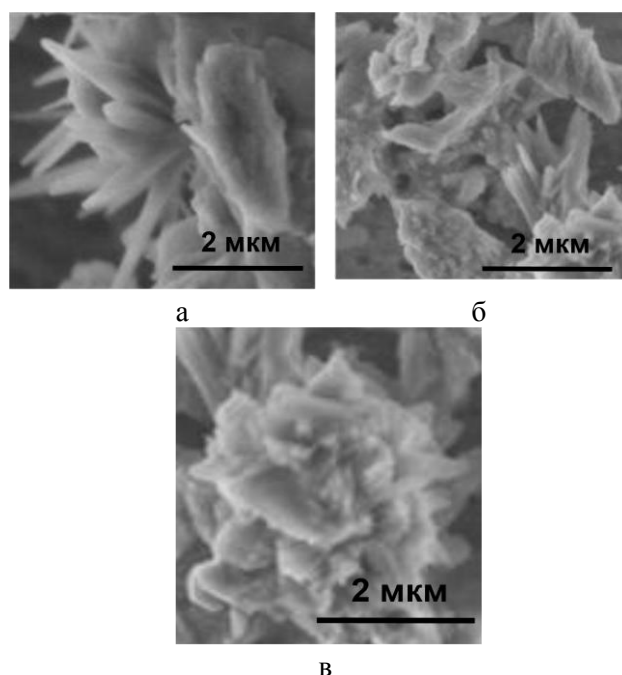


Рис. 5. Микрофотографии гибридных материалов, содержащих органический анион: (а) додецилсульфат, (б) ацетат, (в) аминоктоацетат

Fig. 5. TEM image of hybrid materials, containing of organic anion: (a) dodecyl sulfate, (б) acetate, (в) aminoacetate

По данным электронной микроскопии (рис. 5), частицы образцов, полученные «one-pot» синтезом, схожи между собой вне зависимости от природы органического аниона, присутствующего в межслоевом пространстве, и представляют игольчатые кристаллы размером 80 нм, образующие агломераты 0,3-0,5 мкм.

ВЫВОДЫ

В данной работе провели исследование синтеза гибридных органо-неорганических материалов на основе α -модификации гидроксида ко-

бальта (II) двумя способами: «one-pot» методом и интеркаляцией. В качестве органических анионов использовали аминокетат, ацетат и додецил-сульфат. Установили, что гибриды получают только при осуществлении «one-pot» синтеза. Полученные материалы имеют значительное меж-слоевое расстояние 39 Å и представляют интерес как прекурсоры для получения новых функциональных материалов, находящихся широкого применение в качестве поглотителей электромагнитного излучения, компонентов магнитных жидкостей, магнитных носителей лекарственных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кудрявцева Г.С.** Гибридные материалы на основе органических комплексов металлов и слоистых неорганических соединений. Дис ... к.х.н. М.: Ин-т элементоорган. соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. 2009. 144 с.; **Kudryavtseva G.S.** Hybrid materials based on organic metal complexes and layered inorganic compounds. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M.: INEOS RAS. 2009. 144 p. (in Russian).
2. **Newman S.P., Jones W.** // *New J. Chem.* 1998. P. 105-115.
3. **Тарасов К.А.** Двойные гидроксиды алюминия и лития с комплексами ЭДТА переходных металлов как прекурсоры для синтеза нанофазных металлсодержащих систем. Дис ... к.х.н. Новосибирск: ИХТТМ СО РАН. 2001. 131 с.; **Tarasov K.A.** Double hydroxide of aluminum and lithium with EDT complexes of transition metal as a precursor for the synthesis of nanophase metal systems. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Novosibirsk: ISSC. 2001. 131 p. (in Russian).
4. **Du Y., O'Hara D.** // *Inorg. Chem.* 2008. 47. P. 3234-3242.
5. **Forster P., Tafoya M., Cheetham A.** // *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. N 65. P. 11-16.
6. **Kurmoo M. Day P., Derory A.** // *J. Solid State Chem.* 1999. N 145. P. 452-459.
7. **Hu Z.-A.** // *J. Phys. Chem. C.* 2009. 113. P. 12502-12508.
8. **Nethravathi C., Ravishankar N., Shivakumara C., Rajamathi M.** // *J. Power Sources.* 2007. N 172. P. 970-974.
9. **Rajamathi J.T.** // *Langmuir.* 2008. 24. P. 11164.
10. **Adachi-Pagano M., Forano C., Besse J-P.** // *J. Chem. Commun.* 2000. P. 91-92.
11. **Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В.** // *Журн. Сибир. Федерал. Ун-та. Сер. Техника и технологии.* 2015. Т. 8. № 4. С. 505-516; **Saiyko S.V., Pashkov G.L., Panteleyeva M.V.** // *Zhurn. Sibir.Federal. Un-ta. Ser. Tekhnika i Tekhnologiya.* 2015. V. 8. N 4. P. 505-516 (in Russian).
12. **Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В.** // *Хим. технология.* 2015. № 4. С. 206-212; **Pashkov G.L., Saiyko S.V., Panteleyeva M.V.** // *Khimicheskaya Tekhnologiya.* 2015. N 4. P. 206-212 (in Russian).
13. **Пашков Г.Л., Николаева Р. Б., Сайкова С.В., Пантелеева М.В.** // *Химия в интересах устойчив. развития.* 2001. Т. 9. № 1. С. 57-60; **Pashkov G.L., Nikolaeva R.B., Saiyko S.V., Panteleyeva M.V.** // *Khimiya v Interesakh Ustoyichivogo Razvitiya.* 2001. V. 9. N 1. P. 57-60 (in Russian).
14. **Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Пашков Г.Л., Николаева Р.Б.** // *ЖПХ.* 2002. Т. 75. № 11. С. 1823-1826; **Saikova S.V., Panteleyeva M.V., Pashkov G.L., Nikolaeva R.B.** // *Zhurn. Prikl. Khimii.* 2002. V. 75. N 11. P. 1823-1826. (in Russian).
15. **Xu Z.P., Zeng H.C.** // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. N 11. P. 2499-2506.
16. **Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Николаева Р.Б.** // Исследовано в России: многопредмет. науч. журн. / Моск. физ.-техн. ин-т. Электрон. журн. Долгопрудный: МФТИ. 2002. URL: <http://zhurnal.apelam.ru/articles/2002/048.pdf>; **Saikova S.V., Pashkov G.L., Nikolaeva R.B.** // *Issledovano v Rossii. Dolgoprudnyi. MFTI.* 2002. URL: <http://zhurnal.apelam.ru/articles/2002/048.pdf> (in Russian).
17. **Шаскольская М.П.** Кристаллография. М.: Высш. шк. 1984. 376 с.; **Shaskolskaya M.P.** Crystallography. M.: Vyssh. shk. 1984. 376 p. (in Russian).
18. **Jeevanandam P., Kolytin Yu., Gedanken A.** // *Nano Letter.* 2001. V. 1. N 5. P. 263-266.

В.Ю. Прокофьев, Ю.Н. Кульпина, Н.Е. Гордина

ПРИГОТОВЛЕНИЕ АЛЮМОЦИНКОВОГО СОРБЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

(Ивановского государственного химико-технологического университета)

e-mail: pv@isuct.ru

Исследованы процессы в водной суспензии гиббсита и оксида цинка при воздействии ультразвука с частотой 22 кГц. Установлено, что размер частиц гиббсита не изменяется (2-5 мкм), но уменьшается размер области когерентного рассеяния с 726 до 325-390 нм, что сопровождается ростом дефектности микроблоков. Для оксида цинка наблюдается агрегирование частиц, размер которых увеличивается с 0,2-0,3 до 0,3-0,8 мкм. Показано, что использование ультразвуковых воздействий на стадии приготовления позволяет многократно повысить механическую прочность гранул, а также увеличить статическую емкость сорбента по поглощению паров HCl, которые взаимодействуют с сорбентом, образуя основной хлорид цинка.

Ключевые слова: гиббсит, оксид цинка, ультразвук, пары соляной кислоты, емкость сорбента, прочность гранул сорбента

ВВЕДЕНИЕ

К содержанию паров соляной кислоты как в отходящих, так и в технологических газах предъявляются весьма жесткие требования. В частности, в процессах каталитической переработки газов концентрация HCl не должна превышать 5 ppm. Добиться такой глубокой очистки возможно с использованием хемосорбентов [1]. В качестве таких сорбентов хорошо зарекомендовали себя композиции на основе соединений алюминия и двухвалентных металлов [1, 2].

Для синтеза указанных систем получили распространение гидротермальные методы [3, 4]. Другим методом синтеза соединений Zn, Ca и Al является золь-гель процесс [5, 6]. В работах [7, 8] для получения хемосорбентов нами были использованы оксиды кальция, цинка и гидроксид алюминия. Было показано, что композиции из исходных ингредиентов обладают высокой поглощающей способностью, но гранулы сорбентов имеют крайне низкую механическую прочность. По этой причине возникает необходимость предварительной обработки компонентов, в частности, было использовано предварительное совместное измельчение порошковых смесей. Одним из эффективных методов модифицирования твердой фазы является ультразвуковая обработка суспензий [9]. Так, в работе [10] был описан сорбент для поглощения соединений фтора, приготовленный на основе гидроксида алюминия с использованием ультразвуковых воздействий.

Целью настоящей работы является исследование процессов, имеющих место на стадии приготовления сорбента из гидроксида алюминия и оксида цинка для поглощения паров соляной

кислоты с использованием ультразвуковой обработки водной суспензии исходных компонентов.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов были использованы: Al(OH)₃, содержащий около 100% гиббсита, и ZnO, полученный прокаливанием основного карбоната цинка при температуре 500 °С. Для исследования была приготовлена смесь с молярным соотношением Al₂O₃:ZnO = 1:1. В полученную смесь добавляли воду до соотношения Т:Ж = 1:1. Суспензию подвергали ультразвуковой обработке (УЗО) в УЗДН-2Т в течение 10 мин при частоте колебаний 22 кГц и амплитудах на конце концентратора 8 и 16 мкм. Из обработанной суспензии формовали гранулы диаметром 3 мм, которые сушили при 110-115 °С.

Рентгеновский анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuKα-излучения. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) и величину среднеквадратичных микродеформаций (МД) рассчитывали по уширению рефлексов согласно методике [11], а параметры элементарной кристаллической ячейки – исходя из межплоскостных расстояний, полученных по уравнению Вульфа–Брэгга. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на JSM-6460 LV. Инфракрасные (ИК) спектры образцов получали на Фурье-спектрометре AVATAR 360 FT-IR.

Для определения статической сорбционной емкости по парам HCl гранулы помещали в эксикатор над раствором соляной кислоты с концентрацией 2 мас.% (парциальное давление паров HCl $4,4 \cdot 10^{-5}$ мм Hg). После выдержки сорбента в

эксикаторе при комнатной температуре в течение 7 сут содержание СІ в образце определяли меркуриметрическим титрованием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После УЗО суспензий на дифрактограммах новых кристаллических фаз не обнаружено. Однако данные СЭМ показывают, что после УЗО в композициях происходят изменения формы и размера частиц. Так, в исходной смеси присутствуют частицы неправильной угловатой формы с размером от 2 до 5 мкм и частицы шарообразной формы с размером 0,2–0,3 мкм (рис. 1, обр. 1). Первые мы атрибутируем с гиббситом, вторые – с оксидом цинка. После УЗО размер и форма частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ изменяются мало, в то время как частицы ZnO увеличиваются в размерах до 0,3–0,8 мкм и приобретают форму неправильных многогранников (рис. 1, обр. 2,3). На наш взгляд, это является следствием ультразвуковых воздействий, которые приводят к огранке частиц и их агрегированию в результате возникновения слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Расчеты параметров кристаллической структуры по данным рентгеновских исследований показывают, что после УЗО размер ОКР гиббсита уменьшается примерно в 2 раза (табл. 1). Это сопровождается ростом величины МД на 30–40%, а также увеличением параметров элементарной ячейки гиббсита. Для оксида цинка, напротив, после УЗО наблюдаемый размер ОКР возрастает на 5–10%, а величина МД кристаллитов уменьшается на 20–40%.

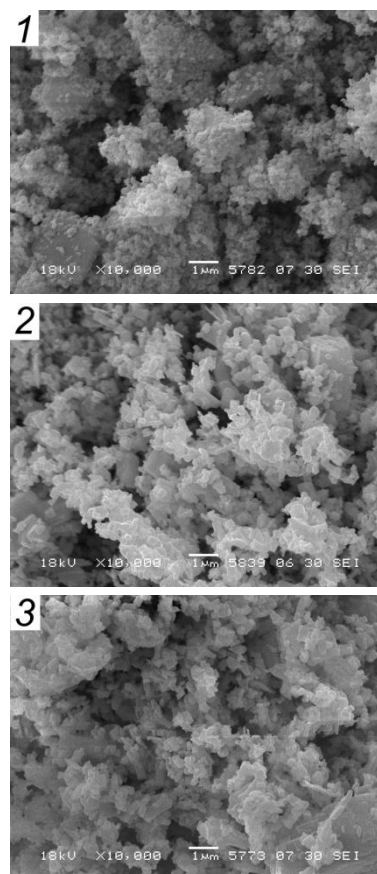


Рис. 1. СЭМ-изображения смесей гиббсита и оксида цинка: 1 – исходная, 2 – после УЗО с амплитудой 8 мкм, 3 – после УЗО с амплитудой 16 мкм

Fig. 1. SEM images of mixtures of gibbsite and zinc oxide: 1 – starting, 2 – after ultrasonic treatment with amplitude of 8 μm , 3 – after ultrasonic treatment with amplitude of 16 μm

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры компонентов твердой фазы в зависимости от способа обработки

Table 1. Parameters of the crystal structure of solid phase components depending on the processing method

Способ обработки	Компонент	Размер ОКР, нм	Величина МД, %	Параметры элементарной ячейки			
				a , Å	b , Å	c , Å	β , °
Без обработки	$\text{Al}(\text{OH})_3$	726,2	0,17	9,013	5,059	9,886	99,5
	ZnO	55,4	0,31	3,258	—	5,198	—
УЗО (амплитуда колебаний 8 мкм)	$\text{Al}(\text{OH})_3$	391,9	0,23	9,100	5,055	9,927	100,4
	ZnO	58,0	0,25	3,258	—	5,209	—
УЗО (амплитуда колебаний 16 мкм)	$\text{Al}(\text{OH})_3$	325,1	0,24	9,133	5,051	9,940	100,9
	ZnO	61,7	0,19	3,257	—	5,218	—

На ИК спектрах исходного образца (рис. 2, обр. 1) присутствуют полосы, принадлежащие гидроксиду алюминия и оксиду цинка. Комплексные полосы с волновыми числами 445, 802, 1386 и 1520 cm^{-1} приписываются продольным и поперечным модам в решетке ZnO [12, 13]. Полосы 975 и 1022 cm^{-1} соответствуют гармоническим и асимметричным колебаниям связи $\text{Al}-\text{O}$. Деформационные и асимметричные колебания $\text{Al}-\text{OH}$ дают полосы с волновыми числами 530 и 1085 cm^{-1} [12, 13]. Широкая полоса 1640 cm^{-1} отвечает колебаниям поверхностных OH групп. Набор полос в ин-

тервале 3700–3200 cm^{-1} приписывается валентным колебаниям внутренних OH групп в решетке гиббсита [14]. Также присутствуют полосы с волновыми числами 3000–2700 cm^{-1} , принадлежащие обертонам колебаний в плоскости $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. После УЗО композиций на ИК спектрах можно наблюдать существенное уменьшение интенсивности полос поглощения, которые ассоциируются с гиббситом (рис. 2, обр. 2, 3), в то время как полосы поглощения оксида цинка практически не изменяются. Это подтверждает данные рентгеновского анализа, что в процессе УЗО кристаллическая

структура ZnO не претерпевает сколь-нибудь существенных изменений.

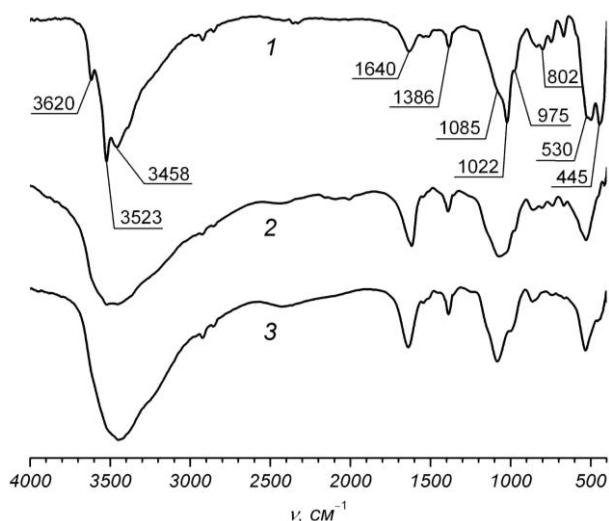


Рис. 2. ИК спектры смесей гиббсита и оксида цинка: 1 – исходная, 2 – после УЗО с амплитудой 8 мкм, 3 – после УЗО с амплитудой 16 мкм

Fig. 2. IR spectra of mixtures of gibbsite and zinc oxide: 1 – starting, 2 – after ultrasonic treatment with amplitude of 8 μm , 3 – after ultrasonic treatment with amplitude of 16 μm

Таким образом, в условиях ультразвуковых воздействий на суспензии в агрегатах частиц гиббсита наблюдается деформирование кристаллической структуры (рост величины МД и увеличение параметров элементарной ячейки, табл. 1). Согласно расчетам, исходная частица состоит из ~200 микроблоков, после УЗО частица гиббсита того же размера (рис. 1) представляет собой агрегат из ~1000 микроблоков, о чем свидетельствует уменьшение размера ОКР (табл. 1). Следовательно, ультразвуковые воздействия приводят к дроблению частицы на более мелкие фрагменты, соединенные межатомами взаимодействиями, не изменяя при этом макроразмер всего агрегата. Напротив, размер микроблоков оксида цинка в процессе УЗО практически не изменяется (табл. 1), но под воздействием ультразвуковых колебаний происходит их слияние в более крупные агрегаты (рис. 1), что сопровождается уменьшением уровня дефектности. Так, если исходная частица оксида цинка состоит из ~100 микроблоков, то после укрупнения в состав агрегата входит уже более 1200. То есть, вместо ожидаемого диспергирования частиц ZnO при УЗО мы наблюдаем процесс агрегирования, чему также благоприятствует достаточно высокий уровень дефектности исходных частиц.

Испытания на поглощение паров HCl показывают (табл. 2), что УЗО позволяет увеличить статическую емкость сорбентов, причем при повышении амплитуды колебаний ультразвуковых воздействий достигается значительно больший

эффект. Для выявления фазового состава образца после хемосорбции гранулы были выдержаны над кислотой с концентрацией 36 мас.%. В образце после выдержки в эксикаторе на рентгенограмме (рис. 3) кроме рефлексов исходных веществ обнаружены рефлексы, которые принадлежат основному хлориду цинка ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ASTM PDF #070155). Следовательно, основным активным компонентом в процессе хемосорбции является оксид цинка. Выше было отмечено, что после УЗО размер частиц ZnO увеличивается, поэтому следовало бы ожидать уменьшение поглощающей способности образцов сорбента. Однако, после УЗО пористая структура, образованная частицами оксида цинка, становится более рыхлой (рис. 1), что облегчает доступ молекул HCl из газовой фазы к поверхности твердой фазы, что и позволяет увеличить емкость сорбента.

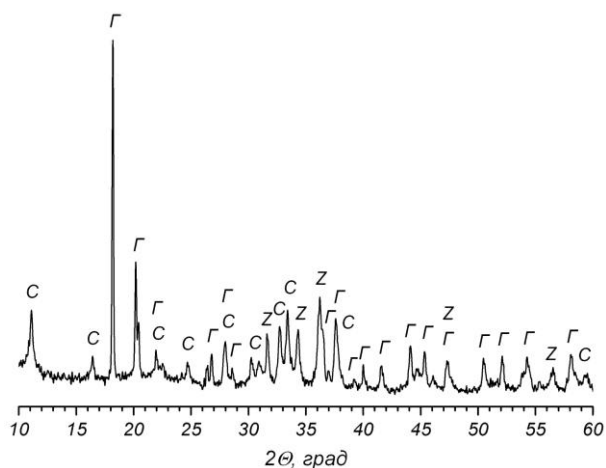


Рис. 3. Рентгенограммы (CuKα-излучение) образца сорбента (УЗО с амплитудой 8 мкм) после выдержки в эксикаторе над раствором соляной кислоты. Γ – $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббит); Z – ZnO ; C – $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fig. 3. The XRD patterns (CuK α -radiation) of the sorbent sample (ultrasonic treatment with amplitude of 8 μm) after exposition in the desiccator over HCl solution. Γ – $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite); Z – ZnO ; C – $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Таблица 2

Показатели алюмоцинковых сорбентов после выдержки над раствором соляной кислоты ($P_{\text{HCl}} = 4,4 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.)

Table 2. Parameters of aluminum-zinc sorbents after exposition over HCl solution ($P_{\text{HCl}} = 4,4 \cdot 10^{-5}$ mm Hg)

Способ обработки	Содержание Cl, мг/г сорбента	Механическая прочность на раздавливание, МПа	
		до выдержки	после выдержки
Без обработки	0,672	0,9	0,3
УЗО (амплитуда колебаний 8 мкм)	0,702	4,8	3,3
УЗО (амплитуда колебаний 16 мкм)	0,838	4,9	3,2

Ультразвуковая обработка позволяет многократно увеличить механическую прочность гранул сорбентов (табл. 2). Образование новой фазы, имеющей больший объем элементарной ячейки (для ZnO – $47,8 \text{ \AA}^3$; для $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ – $823,6 \text{ \AA}^3$) и содержащей кристаллизационную воду, объясняет снижение механической прочности гранул после поглощения паров соляной кислоты.

ВЫВОДЫ

Методами рентгеновского анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК спектроскопии исследованы процессы, имеющие место при ультразвуковой обработке водной суспензии смеси гиббсита и оксида цинка. Показано, что размер микроблоков гиббсита после ультразвуковой обработки уменьшается в 2 раза, что сопровождается ростом их дефектности на 30–40%, но размер агрегатов практически не изменяется и составляет 2–5 мкм. Частицы оксида цинка под ультразвуковым воздействием образуют более крупные агрегаты, имеющие форму неправильных многогранников с размером 0,3–0,8 мкм, но значения параметров кристаллической структуры остаются на том же уровне.

Установлено, что ультразвуковая обработка на стадии приготовления позволяет увеличить статическую сорбционную емкость образцов и их механическую прочность. Показано, в процессе хемосорбции паров соляной кислоты в твердой фазе образуется $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lloyd L.** Handbook of industrial catalysts. New York: Springer Science. 2011. 490 p.
2. **Tsvetkov M.V., Zaichenko A.Yu., Zhirnov A.A.** // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. N 5. P. 608–611.
3. **Артамонов В.И., Голосман Е.З., Якерсон В.И., Рубинштейн А.М.** // Изв. АН СССР. Сер. химическая. 1986. № 5. С. 988–992;
Artamonov V.I., Golosman E.Z., Yakerson V.I., Rubinshtein A.M. // Bull. Acad. Sci. USSR. Ser. Chem. Sci. 1986. V. 35. N 5. P. 897–900.
4. **Tikhov S.F., Potapova Yu.V., Sadykov V.A., Salanov A.N., Tsybulya S.V., Litvak G.S., Melgunova L.F.** // React. Kinet. Catal. Let. 2002. V. 77. N 2. P. 267–275.
5. **Valenzuela M.A., Bosch P., Aguilar-Rios G., Montoya A., Schifter I.** // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997. V. 8. N 1–3. P. 107–110.
6. **Xavier C.S., Sczancoski J.C., Cavalcante L.S., Paiva-Santos C.O., Varela J.A., Longo E., Siu Li M.** // Solid State Sci. 2009. V. 11. N 12. P. 2173–2179.
7. **Прокофьев В.Ю., Таныгин А.В., Гордина Н.Е., Забродина Н.А.** // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 7. С. 1089–1094;
Prokof'ev V.Yu., Tanygin A.V., Gordina N.E., Zabrodina N.A. // Rus. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 7. P. 1022–1028.
8. **Таныгин А.В., Забродина Н.А., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 10. С. 84–88;
Tanygin A.V., Zabrodina N.A., Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 10. P. 84–88 (in Russian).
9. **Kuttruff H.** Ultrasonics fundamentals and applications. London: Elsevier Science Publishers. 1991. 452 p.
10. **Chang Q., Zhu L., Luo Zh., Lei M., Zhang S., Tang H.** // Ultrason. Sonochem. 2011. V. 18. N 2. P. 553–561.
11. **Болдырев В.В.** Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука. 1983. 64 с.;
Boldyrev V.V. Experimental methods in mechanical chemistry of solid inorganic substances. Novosibirsk: Nauka. 1983. 64 p. (in Russian).
12. **Farmer V.C.** The infrared spectra of minerals. London: Mineralogical Society, Monograph 4. 1974. 415 p.
13. **Nakamoto K.** Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: Wiley-Interscience Publication. 1986. 536 p.
14. **Mora M., López M.I., Jiménez-Sanchidrián C., Ruiz J.R.** // J. Porous Mat. 2013. V. 20. P. 351–357.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
Кафедра технологии неорганических веществ

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ ИЗ ОКСАЛАТНО-СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: ruslanfelix@yandex.ru

Исследованы процессы электроосаждения покрытий сплавами цинк-никель из оксалатных электролитов. Показано влияние соотношения компонентов сплава на коррозионную устойчивость покрытий, структуру, химический и фазовый состав сплавов, микротвердость.

Ключевые слова: электролитические сплавы, цинк-никель, коррозионная устойчивость

Электролитические сплавы цинка с одним или несколькими металлами имеют более высокую коррозионную стойкость по сравнению с не легированными покрытиями. В частности, широко известны [1] хлористо-аммонийные электролиты для получения гальванических покрытий сплавами цинк-никель. В то же время, трудность очистки сточных вод гальванического производства при использовании высококонцентрированных хлористо-аммонийных электролитов определяет необходимость создания новых экологически безопасных электролитов. Одним из путей решения этой задачи является использование оксалатных электролитов, характеризующихся возможностью разложения оксалатных комплексов в сточных водах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы электролитов готовили из реактивов квалификации «ч.» и «ч.д.а.» на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Электроосаждение проводили в ячейке из органического стекла объемом 120 мл. Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника питания MPS-3005L-3 Matrix. В качестве катодов использовали образцы из стали 08кп. Подготовка образцов включала обезжиривание в растворе, содержащем 20 г/л $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 20 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 3 г/л синтанола ДС-10, при температуре 60-65 °С (15 мин.) и травление в 10% растворе HCl с промежуточными промывками. Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом соответственно согласно ГОСТ 9.301-86 и ГОСТ 9.302-88. Структуру и состав сплавов изучали с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа с интегрированной системой EDS (энергодисперсионный спектральный анализ) PHENOM PRO X. Процесс осаждения проводился при температуре 40-50 °С и катодной плотности тока

1 А/дм². Толщина покрытий составляла 6 мкм. Исследование кинетики электрохимического осаждения Zn-Ni сплавов проводили путем снятия катодных поляризационных кривых из оксалатных электролитов. Потенциодинамические кривые снимали с использованием потенциостата IPC-Pro-MF со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, вспомогательным – платиновый. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно водородного электрода. Для измерения pH использовали pH-метр-иономер Анион 4100. Выход по току рассчитывали по методике [2]. Микротвердость покрытий определялась на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76.

Отрицательный показатель убыли массы коррозионного процесса рассчитывали в соответствии с рекомендациями [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электролитическое осаждение компонентов сплавов цинк-никель из оксалатно-сульфатных электролитов, составы которых приведены в табл. 1, происходит из комплексных соединений. В качестве примера на рис. 1 приведены диаграммы распределения никеля и цинка в растворе, содержащем 0.063 М $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.063 М $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 0.704 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Результаты расчета ионных равновесий (выполненного по алгоритму Бринкли [4] с использованием программы RRSU [5]) показывают, что при pH < 8 поведение системы $\text{Zn}^{2+}-\text{Ni}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-\text{NH}_3$ определяется, главным образом, процессами образования оксалатных комплексов цинка и никеля, при этом водорастворимые бис- и трис-комплексы оказываются доминирующими частицами в широкой области pH.

Покрытия, осаждаемые из исследуемых электролитов, получают равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Отсутствуют

какие-либо признаки питтинга. Электроосаждение из указанных электролитов протекает с большой катодной поляризацией (рис. 2), способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий цинк-никелевого сплава.

Таблица 1
Составы оксалатных электролитов для получения сплавов Zn-Ni
Table 1. Compositions of oxalate electrolytes for obtaining Zn-Ni alloys

Электролиты	№1	№2	№3
Компонент	Концентрация, моль/л		
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.704	0.704	0.704
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.063	0.042	0.084
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.063	0.084	0.042
Температура, °C	40-50	40-50	40-50
pH	6.1-6.5	6.1-6.5	6.1-6.5

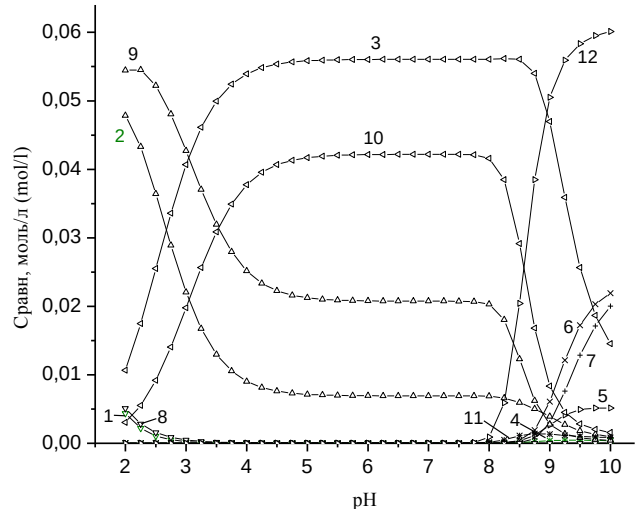


Рис. 1. Диаграмма долевого распределения никеля и цинка в растворе, содержащем 0.0630 M $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.0630 M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 0.7037 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1 – NiC_2O_4 , 2 – $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, 3 – $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$, 4 – $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, 5 – $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 6 – $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, 7 – $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, 8 – ZnC_2O_4 , 9 – $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, 10 – $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$, 11 – $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, 12 – $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
Fig. 1. The diagram of fractional distribution of nickel and zinc in a solution containing 0.0630 M of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.0630 M of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 0.7037 M of $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1– NiC_2O_4 , 2– $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, 3– $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$, 4– $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, 5– $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 6– $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, 7– $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, 8– ZnC_2O_4 , 9– $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, 10– $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$, 11– $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, 12– $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Как показано на рис. 2, электроосаждение сплава цинк-никель при содержании никеля в растворе 0,063-0,084 моль/л происходит с повышенной поляризацией и поляризуемостью в интервале плотностей тока 0,25-1,0 А/дм². При осаждении цинк-никелевого сплава из электролита с наименьшей концентрацией никеля и с наибольшей концентрацией цинка на поляризационной кривой наблюдается площадка предельного тока величиной 0,8-0,9 А/дм².

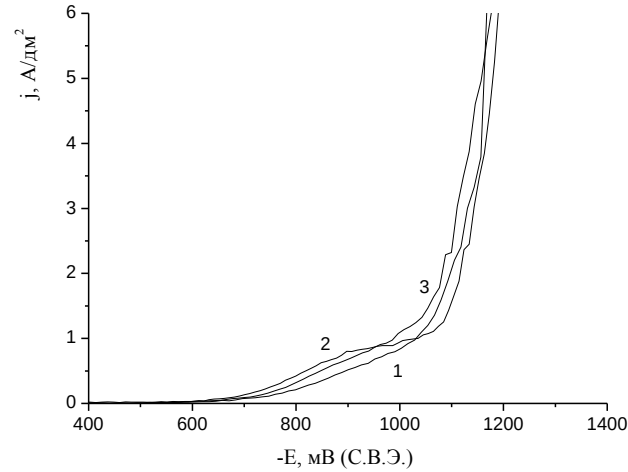


Рис. 2. Потенциодинамические катодные поляризационные кривые, снятые при температуре 40 °C (концентрации оксалата аммония 0,7 моль/л, pH 6.1) при концентрации никеля моль/л: 1 - 0.063, 2 - 0.042, 3 - 0.084 и цинка, моль/л: 1 – 0,063, 2 – 0,084, 3 – 0,042

Fig. 2. Cathodic potentiodynamic polarization curves obtained at the temperature of 40 °C (concentration of ammonium oxalate, 0.7 mol/l, pH 6.1) at the concentration of nickel mol/l: 1 – 0.063, 2 – 0.042, 3 – 0.084 and zinc, mol/l: 1 – 0.063, 2 – 0.084, 3 – 0.042

Содержание никеля в бинарных сплавах Zn-Ni, полученных из электролитов №№ 1-3, составляет 5.6±0.3%, 4.8±0.4% и 17.2±0.3%, соответственно. Осаждаемые покрытия характеризуются микротвердостью 4.9-5.1 ГПа для электролита № 1, 3.8-3.9 ГПа для электролита № 2 и 5.1-5.2 ГПа для электролита № 3. В то же время микротвердость сплава цинк-никель, полученного из хлористоаммонийного электролита [6], составляет 3.7-4.0 ГПа, а микротвердость цинковых покрытий, осаждаемых из цинкатных электролитов [7], не превышает 2.9 ГПа.

Коррозионные испытания стальных образцов, покрытых сплавами цинк-никель, полученными из оксалатных растворов, проводили гравиметрическим методом. Образцы с готовым покрытием предварительно были взвешены и помещены в раствор 3% NaCl.

Таблица 2
Результаты коррозионных испытаний в 3% NaCl образцов с покрытиями Zn-Ni, полученных из оксалатных электролитов
Table 2. Results of corrosion tests in 3% NaCl of samples of Zn-Ni covers obtained from oxalate electrolytes

Время, ч	Наличие продуктов коррозии на образцах, полученных из электролитов		
	1	2	3
24	нет	нет	нет
168	нет	нет	нет
336	да	да	нет
504	да	да	нет

Таблица 3
Результаты гравиметрических исследований стальных образцов с покрытиями Zn-Ni. Раствор 3% NaCl. Время выдержки 504 ч
Table 3. Results of gravimetric studies of steel specimens coated with Zn-Ni. The solution is 3 % NaCl. Holding time is 504 h

Электролиты	Скорость коррозии, г/м ² ·ч	Глубинный показатель коррозии, мм/г
№ 1	$8,43 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$
№ 2	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$
№ 3	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$

После выдержки в 3% NaCl в течение 336 ч (табл. 2), были обнаружены следы «красной кор

розии» у образцов, полученных из электролитов № 1 и № 2. У образца, полученного из электролита № 3, следов «красной» коррозии при выдержке в течение 504 ч в растворе 3% NaCl не наблюдалось.

Результаты расчетов показателей скорости коррозии после выдержки в течение 504 ч в растворе 3% NaCl по данным гравиметрических измерений представлены в табл. 3.

Расчеты показали, что у покрытий, осажденных из оксалатных электролитов № 1 и № 3, очень низкая скорость коррозии и глубинный показатель менее 0,001 мм/год, что позволяет их отнести к классу совершенно стойких покрытий. У покрытия, осажденного из электролита № 2, скорость коррозии выше по сравнению с предыдущими, поэтому это покрытие можно отнести к классу весьма стойких покрытий.

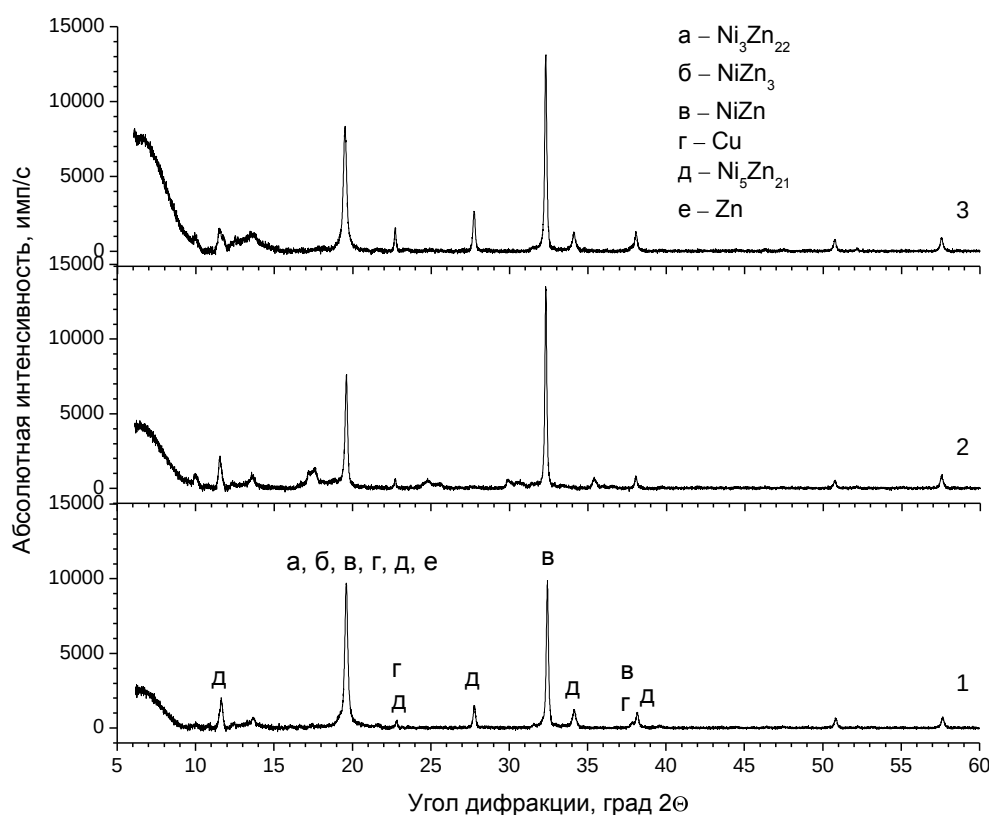


Рис. 3. Рентгенограммы сплавов цинк-никель, осажденных из электролитов 1-3
 Fig. 3. X-ray diffraction patterns of zinc-nickel alloys obtained from electrolytes 1-3

Рентгенографически установлено присутствие в покрытиях Zn-Ni, полученных на медных образцах из оксалатных электролитов № 1 и № 3, гомогенной фазы интерметаллического соединения Ni₅Zn₂₁ (рис. 3). Образованием указанного интерметаллического соединения, по-видимому, объясняется более высокая коррозионная стойкость покрытий, осажденных из электролитов № 1 и № 3 по сравнению с покрытием, полученным из электролита с высоким содержанием сульфата цинка (электролит № 2).

Работа выполнена в соответствии с госзаданием Минобрнауки России.

ЛИТЕРАТУРА

- Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус. 2008. 252 с.;
 Okulov V.V. Zinc plating. Engineering and technology. M.: Globus. 2008. 252 p. (in Russian).
- Бахчисарайцыян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия. 1990. 304 с.;
 Bakhchisaraiytsyan N.G., Borisoglebskiy Yu.V., Burkat G.K. Practicum on applied electrochemistry. L: Khimiya. 1990. 304 p. (in Russian).

3. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 416 с.;
Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Corrosion and protection from corrosion. M.: FIZMATLIT. 2010. 416 p. (in Russian).
4. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. С. 205;
Bugayevskiy A.A., Dunaiy B.A. // Zhurn. Anal. Khimii. 1971. V. 26. P. 205 (in Russian).
5. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. шк. 1993. 112 с.;
Vasil'ev V.P., Borodin V.A., Kozlovskiy E.V. Application of the computer in chemical analytical calculations. M.: Vyssh. shk. 1993. 112 p. (in Russian).
6. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 114;
Shekhanov R.F., Gridchin S.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2012. V. 55. N 3. P. 114 (in Russian).
7. Догадкина Е.В., Румянцева К.Е., Шеханов Р.Ф., Семенов А.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 93;
Dogadkina E.V., Rumyantseva K.E., Shekhanov R.F., Semenov A.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Teknol. 2011. V. 54. N 1. P. 93. (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра технологии электрохимических производств,
кафедра аналитической химии

УДК 546.824-31:544.653.23

О.В. Попова*, Е.А. Марьева*, З.Х. Калажоков**, Х.Х. Калажоков**, Б.С. Карамурзов**

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

(*Южный федеральный университет,

**Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова)

e-mail: ovpopova@sfedu.ru

Методом анодной поляризации титана в водно-органических электролитах на основе глицерина в области потенциалов 10-14 В синтезированы пленки диоксида титана. Процессы формирования пленок исследованы методами хроноамперометрии и циклической вольтамперометрии. Изучено влияние состава электролита и величины потенциала на качество синтезируемых пленок. Методами микроструктурного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы структура и состав синтезируемых пленок.

Ключевые слова: титан, анодная поляризация, водно-органический электролит, диоксид титана, микроструктурный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В современных технологиях тонкопленочные материалы на основе оксидов металлов находят широкое применение. Такие материалы востребованы в электронике, оптике, медицине, машиностроении, авиа- и судостроении, в качестве катодного материала перспективных пленочных источников тока, в солнечной энергетике. Одним из наиболее востребованных материалов являются пленочные структуры диоксида титана.

Пленки диоксида титана синтезируют преимущественно двумя способами – термическим окислением титана и электрохимическим. Для создания сенсоров газов воздушной и водной среды, фотопреобразователей, где массивные образцы не требуются, целесообразно применять электрохимический метод получения диоксида титана. Электрохимический синтез диоксида титана достаточно широко исследован при напряжениях 15-100 В [1-5]. В качестве электролитов, как правило,

применяют водные растворы плавиковой кислоты [2, 5] или водно-органические растворы с добавкой фторида аммония [1].

Нами исследован процесс электрохимического синтеза диоксида титана в области потенциалов 2 – 14 В в водно-органических электролитах. В электролитах на основе этиленгликоля в присутствии фторида аммония (концентрация 0,25 – 0,75%) в качестве электролитной добавки и 10% воды при потенциалах 2,0 – 14 В (отн. Ag/AgCl, KCl_(нас.)) получали слои диоксида титана [6]. При концентрации NH₄F в электролите менее 0,25% и при замене NH₄F на другие фториды (калия, натрия, лития) образование диоксида титана не происходило. Относительно равномерные пористые слои TiO₂ получали в пределах концентраций NH₄F 0,40 – 0,60% (рис. 1) при значениях удельной электропроводности электролита $0,8 \cdot 10^{-3} - 1,1 \cdot 10^{-3}$ См/см. В связи с тем, что электрохимический процесс в присутствии фторид-ионов сопровождается химическим растворением титана [7], синтез пленок диоксида титана в водно-органических электролитах на основе этиленгликоля целесообразно проводить при потенциалах от 2 до 4 В, когда TiO₂ получается с наибольшим выходом по веществу [6].

В данной публикации представлены результаты исследования процессов электрохимического синтеза диоксида титана в водно-органических электролитах на основе глицерина и результаты анализа микроструктурного и химического состава синтезированных тонких пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

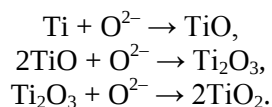
Для исследования процессов синтеза титан (99,99%) напыляли термическим методом на tantalовую или кремниевую подложку (толщина слоя Ti ~20 мкм), и проводили его окисление в электрохимической ячейке объемом 100 мл с помощью потенциостата Р-30I в потенциостатическом режиме при температуре окружающей среды (~ 20 С). Состав электролита: глицерин с добавлением воды (40 – 60%), электролитная добавка – фторид аммония (0,35 – 0,75%). Площадь поверхности титанового электрода составляла 0,5 см², масса напыленного титана – ~0,45 мг. Вспомогательным электродом являлся графит с площадью погруженной поверхности 3 см². Перед началом синтеза проводили очистку поверхности титана методом катодно-анодной поляризации. Процессы синтеза контролировали методом хроноамперометрии. Синтез заканчивали, когда значение тока становилось равным нулю. Электрохимический анализ методом циклической вольтамперометрии проводили на точечном титановом электроде с рабочей поверхностью 0,01 см² относи-

тельно хлоридсеребряного электрода сравнения. Удельную электропроводность электролитов определяли на кондуктометре Агат-2. Микрофотографии получали на сканирующем электронно-зондовом микроскопе Quanta 200.

Исследования химического и фазового составов проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре системы «K-Alpha». В ходе экспериментов вакуум в камере анализатора составлял не менее $4,5 \cdot 10^{-9}$ мбар. Энергию связи определяли с точностью $\pm 0,1$ эВ, а количественное содержание компонентов с ошибкой около 1 ат.%. Для компенсации зарядового смещения положений фотоэлектронных пиков использовали компенсирующую электронную пушку, спектры калибровали по положению линии углерода C1s с энергией связи 284,7 эВ.*

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

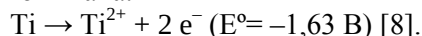
В соответствии с общепринятым механизмом анодный синтез пористого TiO₂ происходит по реакциям:



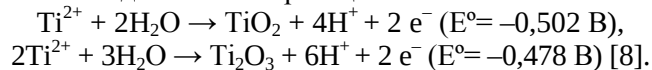
При этом активный кислород образуется на аноде.

Методом циклической вольтамперометрии исследованы процессы на титановом аноде в водно-органических электролитах на основе глицерина в интервале потенциалов -2 – 3 В (рис. 1).

В области потенциалов -1,5 – -1,4 В (Ag/AgCl, KCl_(нас.)) на кривых наблюдается перегиб, который, предположительно, соответствует окислению титана:



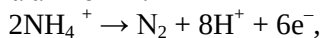
Пики при потенциалах -0,2 – -0,3 В (Ag/AgCl, KCl_(нас.)), вероятно, следует отнести к электрохимическим процессам образования пленок оксида титана по реакциям:



При скорости развертки потенциалов $v = 1000$ мВ/с величина пика невелика по сравнению с величиной пика, полученной при более медленной развертке потенциалов $v = 200$ мВ/с. В первом случае (рис. 1, а) оксидный слой не успевает сформироваться, и поверхность титана остается открытой для реакций окисления компонентов

* Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Микросистемная техника и интегральная сенсорика» Южного федерального ун-та в г. Таганроге и «Лаборатории зондовой микроскопии и рентгеновской диагностики» КБГУ им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик).

электролита в области потенциалов 0 – 2 В. Согласно справочным данным [8] в данной области теоретически могут происходить реакции окисления катионов аммония и аммиака. Потенциал 0,275 В (отн. н.в.э.) соответствует процессу окисления катиона аммония:



а потенциал 0,057 В (отн. н. в. э.) – процессу окисления аммиака:

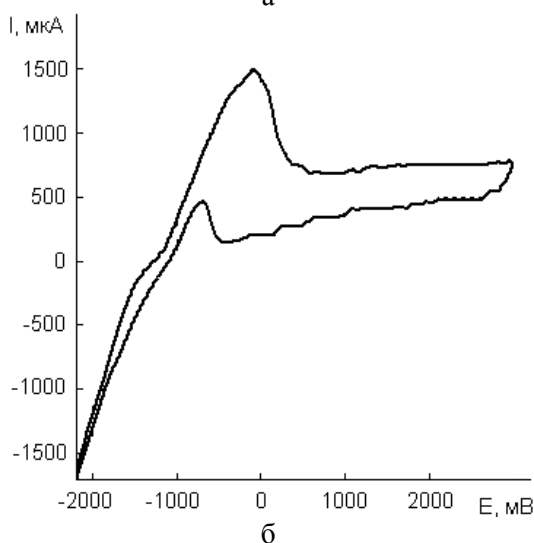
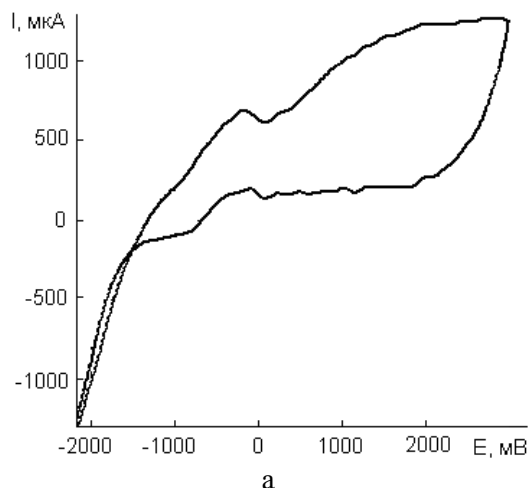
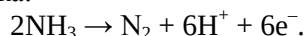
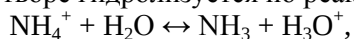


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые в электролите (глицерин + 55% H₂O + 0,75NH₄F) при скорости развертки потенциала, мВ/с: а – 1000, б – 200

Fig. 1. Cyclic voltammetric curves in the electrolyte (glycerol + 55% H₂O + 0.75NH₄F) at potential sweeping rate, mV/s: а – 1000, б – 200

Продуктом обеих реакций является молекулярный азот [8]. Но так как катион аммония в водном растворе гидролизует по реакции:



наиболее вероятной следует считать реакцию окисления аммиака. Подтверждением реакции анодного окисления аммиака может являться увеличение кислотности среды в электролите.

Во втором случае, при скорости развертки потенциалов $v = 100$ мВ/с (рис. 1, б) на поверхности титана формируется оксидный слой, который пассивирует поверхность, и реакция образования кислорода на аноде (~1,5 В отн. Ag/AgCl, KCl_(нас.)) не происходит. Таким образом, формирование пористого TiO₂ наблюдается при значениях потенциалов, которые обеспечивают достаточно высокую скорость электрохимического процесса, то есть высокую плотность тока.

Микроструктурный анализ (рис. 2) подтверждает формирование пористых слоев диоксида титана.

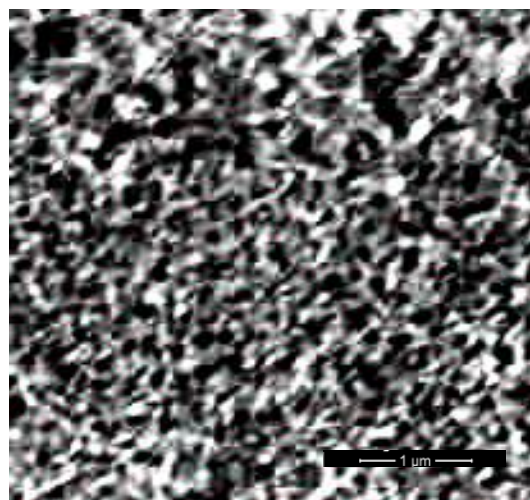


Рис. 2. Микрофотография TiO₂ при увеличении ×50000
Fig. 2. The micrographs of TiO₂ at magnification of 50000

Аналогичная текстура поверхности была получена авторами публикации [5] при проведении электрохимического окисления титановых образцов в водном электролите 0,5 масс.% HF при потенциале 30 В.

В результате исследования процессов синтеза пленок диоксида титана в электролитах на основе глицерина установлено, что процессы электрохимического окисления титана в исследованных электролитах в области потенциалов 2-8 В протекают нестабильно и не всегда приводят к получению слоев диоксида титана, вероятно, из-за низкой скорости электрохимических процессов и доминирующих процессов пассивации титана или химического растворения титана (диоксида титана). При потенциалах 8 – 14 В, когда значения плотностей тока выше и, соответственно, выше скорости процессов, процессы формирования диоксида титана более устойчивы. Лучшие образцы пленок диоксида титана в электролитах на основе глицерина были получены при потенциалах 11 – 14 В. Содержание фторида аммония в интервале 0,35 – 0,75% заметно не влияет на процесс фор-

мирования TiO_2 , так как электропроводности растворов электролитов на основе глицерина и воды (1:1) в заданном интервале практически не изменяются (таблица).

Таблица 1

Изменение электропроводности электролита на основе глицерина и воды (1:1) в зависимости от содержания электролитной добавки NH_4F

Table 1. Change in an electrical conductivity of the electrolyte based on glycerine and water (1:1) depending on the content of the electrolyte additive of NH_4F

Концентрация NH_4F , масс.%	0	0,01	0,05	0,1	0,3	0,5	0,75	1
Электропроводность, См/см , 10^3	0,05	0,22	0,38	0,74	2,10	2,20	2,15	2,30

Значительное влияние на процесс формирования TiO_2 оказывает содержание воды. Чем больше разбавление глицерина, тем меньше его вязкость и, соответственно, выше подвижность электропроводящих ионов. Однако, по нашим данным, введение более 60 масс.% воды в электролиты на основе глицерина нецелесообразно, так как наблюдается ускорение процессов химического растворения титана и оксида титана вследствие повышения активности ионов в растворе и заметное снижение выхода продукта по веществу. Количество пропущенного электричества во всех рассмотренных случаях не превышает 25% от теоретически рассчитанного. То есть, химическое растворение титана происходит наряду с электрохимическим синтезом диоксида титана. Удельное количество электричества, необходимое для получения диоксида титана в исследованных электролитах на основе глицерина, составляет 4–10 мА ч/г, удельный расход электроэнергии – 35–145 Вт ч/кг.

Пленки диоксида титана, синтезированные на кремниевых подложках в электролите (глицерин + 55% H_2O + 0,5% NH_4F) при потенциалах 10 В и 13 В, были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Обзорные спектры с поверхностей образцов показали в основном линии элементов: дублета титана $\text{Ti}2p$, интенсивных пиков углерода $\text{C}1s$ и кислорода $\text{O}1s$, оже-пики углерода (C KLL), кислорода (O KLL) и титана (Ti LMM) (рис. 3). Кроме того, на поверхности образцов обнаружена заметная концентрация атомов фтора, содержащихся в составе электролита, и кремния, принадлежащего материалу подложки пористой пленочной системы.

Поверхность образца, синтезированного при потенциале 10 В (рис. 3, а), более неоднородна по своему составу в сравнении с поверхностью образца, полученного при потенциале 13 В (рис. 3, б), –

в окисленном слое образца присутствует металлический титан, что связано с неполным протеканием реакции окисления титана вследствие низкой скорости процесса.

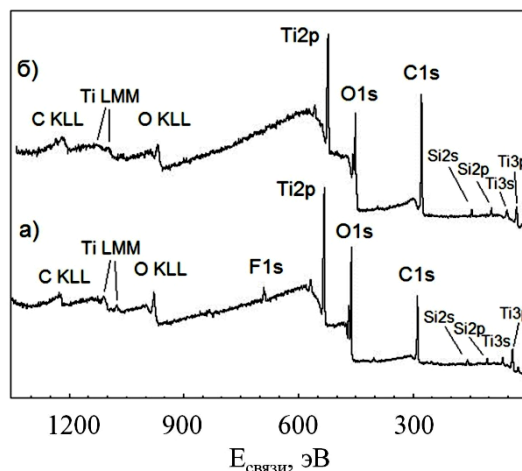


Рис. 3. Обзорные РФЭС спектры поверхностей пленок, полученных при потенциалах 10 В (а) и 13 В (б)

Fig. 3. Overview XPS spectra of the surfaces of the films obtained at potentials of 10 V (a) and 13 V (б)

Анализ РФЭС спектров высокого разрешения дублета $\text{Ti}2p$ (рис. 4) позволил выявить, что атомы титана на поверхности образца, полученного при 13 В, находятся в соединении TiO_2 , на что указывает положение линии $\text{Ti}2p_{3/2}$ (458,5 эВ) с полушириной на полувисоте равной 1,38 эВ [9, 10]. Более сложный состав наблюдается на спектре образца 2 – здесь кроме основного максимума с энергией 458,47 эВ, соответствующего оксиду титана (TiO_2), заметна особенность в области 454,4 эВ, которая может быть связана с наличием незначительного количества металлического титана на поверхности образца 2 [9].

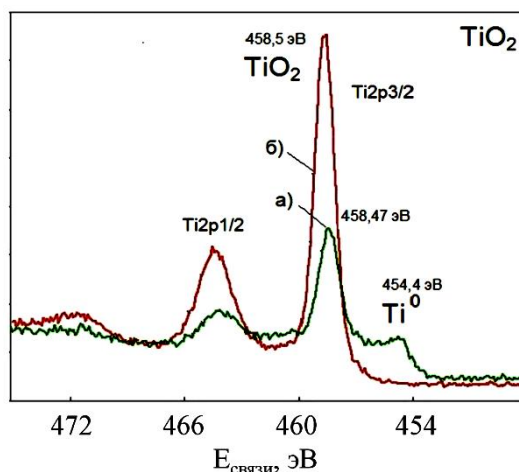


Рис. 4. Спектры РФЭС линий дублета титана $\text{Ti}2p$ для пленок, полученных при потенциалах 10 В (а) и 13 В (б)

Fig. 4. XPS spectra of doublet lines of titanium $\text{Ti}2p$ for the films obtained at potentials of 10 V (a) and 13 V (б)

ВЫВОДЫ

Проведено исследование процессов формирования тонких пленок диоксида титана в водно-органических электролитах на основе глицирина. Наиболее качественные пленки TiO_2 были синтезированы при потенциалах анода 11 – 14 В, когда обеспечивалась высокая плотность тока и, соответственно, высокая скорость электрохимических процессов. Результаты микроструктурного анализа подтверждают формирование пористых пленок диоксида титана. Исследования пленок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показывают, что титан на поверхности образцов в основном находится в состоянии диоксида титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ruan C., Paulose M., Varghese O.K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 15754-15759.
2. Белов А.Н., Дронов А.А., Орлов И.Ю. // Изв. вузов. Электроника. 2009. Т. 75. № 1. С. 16-21;
3. Belov A.N., Dronov A.A., Orlov I.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Elektronika. 2009. V. 75. N 1. P. 16-21 (in Russian).
4. Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P. // Electrochem. and Sol.-St. Lett. 2003. V. 6. N 3. P. B12-B14.
5. Taveira L.V., Macak J.M., Sirotna K. et al. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. N 4. P. B137-B143.
6. Dikova T. // Machines, technologies, materials. 2014. N 12. P. 3-7.
7. Попова О.В., Марьева Е.А. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. Вып. 4. С. 640-642; Popova O.V., Mar'eva E.A. // Rus. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 4. P. 596-598.
8. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия. 1977. 264 с.; Yakimenko L.M. Electrode materials in applied electrochemistry. M.: Khimiya. 1977. 264 p. (in Russian).
9. Никольский Б.П., Григорьев О.Н., Позин М.Е. Справочник химика. М.: Химия. 1965. Т. 3. 1008 с.; Nikol'skiy B.P., Grigorov O.N., Pozin M.Ye. Handbook of chemist. M.: Khimiya. 1965. V. 3. 1008 p. (in Russian).
10. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. by B. Vincent Crist. V. 2. Native Oxides. 1999.
11. González-Elipé A.R., Yubero F. Spectroscopic characterization of oxide-oxide interfaces. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. 2001. V. 2. Ch. 4. P. 147-194.

Кафедра техноферной безопасности, экологии и химии

УДК 620.197.3

А.П. Фигильянтов, А.В. Мельникова, А.Б. Шеин

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ ИНГИБИТОРАМИ СЕРИИ СОНКОР

(Пермский государственный национальный исследовательский университет)
e-mail: ashein@psu.ru

В работе изложены результаты исследования методами гравиметрических и поляризационных измерений влияния ряда ингибирующих композиций серии СОНКОР на коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст3 в кислых растворах. Показано более высокое защитное действие исследованных композиций в кислых средах, содержащих сероводород.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, защитное действие, сероводород

Большинство производственных объектов химических, нефтехимических, нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий представляют собой сложные крупномасштабные металлоемкие комплексы. Поэтому задача борьбы с коррозией материалов представляется крайне актуальной. В настоящее время для защиты металлического оборудования экономически оправ-

дано использование ингибиторов коррозии, которые являются полупродуктами или отходами различных производств [1-4].

Ужесточение экологических и экономических требований ставит вопрос о разработке композиций, способных использоваться при весьма низких концентрациях в широком диапазоне агрессивных сред.

Целью данной работы является исследование ряда композиций серии СОНКОР (производитель – ЗАО «Нефтехим», г. Уфа) в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в кислой среде. Для этого использованы гравиметрический метод, а также метод поляризационных кривых.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили в водных растворах 0,01-1,0 М H₂SO₄ и HCl. Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистиллированной воде. Образцы изготовлены из стали марки Ст3 состава (масс.%): Fe – 98,37; C – 0,20; Mn – 0,5; Si – 0,14; P – 0,04, S – 0,05, Cr – 0,3; Ni – 0,2, Cu – 0,2. Для гравиметрических коррозионных испытаний использовали плоские образцы размером 25×20×1мм, продолжительность эксперимента составляла 24 ч.

В ряде опытов в рабочие растворы вводили H₂S (50-400 мг/л). Сероводород получали непосредственно в растворе путем прибавления соответствующего количества Na₂S, взаимодействующего с кислотой.

В качестве ингибиторов исследовали вододиспергируемые композиции на основе смоляных кислот легкого таллового масла и солей четвертичных аммониевых оснований СОНКОР 9510А (ТУ 2458-022-00131816-2002), СОНКОР 9701 (ТУ 2415-006-00151816-2000), СОНКОР 9801 (ТУ 2458-015-00151816-2001), СОНКОР 9920А (ТУ 2458-030-00151816-2004), СОНКОР 9021С (ТУ 2458-023-00151818-2003). Концентрацию ингибиторов (С) варьировали в пределах 25 – 200 мг/л.

Защитное действие ингибиторов по результатам гравиметрических испытаний рассчитывали по формуле:

$$Z = [(\rho_0 - \rho)/\rho] \cdot 100\%,$$

где ρ_0 и ρ – скорости коррозии стали в чистом и ингибированном растворе соответственно.

Защитное действие по результатам электрохимических измерений рассчитывали по формуле:

$$Z = [(i_0 - i)/i_0] \cdot 100\%,$$

где i_0 и i – токи коррозии в чистом и ингибированном растворах, рассчитанные экстраполяцией Тафелевых участков поляризационных кривых на потенциал коррозии $E_{кор}$.

Поляризационные кривые снимали в трехэлектродной ячейке в потенциостатическом режиме с шагом 20 мВ и выдержкой при каждом значении потенциала 1 мин, используя электрохимический измерительный комплекс SOLARTRON 1280 С (Великобритания). Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный –

платиновый. Потенциалы приведены по шкале нормального водородного электрода.

При измерениях и обработке данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Schribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам гравиметрических испытаний, представленных в табл. 1, скорость коррозии стали Ст3 в сернокислом растворе возрастает с увеличением концентрации кислоты (с 0,74 г/м²·ч в 0,01 М растворе до 2,45 г/м²·ч в 1М растворе H₂SO₄). Исследуемые ингибиторы СОНКОР заметно тормозят процесс коррозии Ст3. Все исследованные ингибиторы более эффективны в 1М растворе H₂SO₄, нежели в более разбавленных растворах.

Таблица 1

Защитное действие ингибиторов СОНКОР на Ст3 в растворах H₂SO₄

Table 1. Protective action of inhibitors SONKOR on steel St3 in H₂SO₄

$C_{инг}$, г/л		$C_{H_2SO_4}$, М	Показатели коррозии	
			ρ , г/м ² ·ч	Z, %
-	-	1	2,45	-
-	-	0,01	0,74	-
СОНКОР 9021С	0,2	1	0,86	64,8
		0,01	0,54	26,9
	0,05	1	0,66	73,2
		0,01	0,58	21,1
СОНКОР 9510А	0,2	1	0,62	74,8
		0,01	0,39	46,7
	0,05	1	0,34	86,3
		0,01	0,27	63,3
СОНКОР 9701	0,2	1	0,41	83,4
		0,01	0,27	63,7
	0,05	1	0,54	78,1
		0,01	0,30	59,5
СОНКОР 9801	0,2	1	0,48	80,6
		0,01	0,24	67,8
	0,05	1	0,56	77,0
		0,01	0,33	55,0
СОНКОР 9920А	0,2	1	0,57	76,9
		0,01	0,38	49,1
	0,05	1	0,56	77,0
		0,01	0,38	48,1

Как видно из полученных результатов, ингибиторы СОНКОР обладают средним защитным действием. Максимальные значения Z (Z = 83%) проявляет СОНКОР 9701. При этом для ингибитора СОНКОР 9021С оптимальной защитной концентрацией является $C_{инг} = 0,05$ г/л, аналогично и для СОНКОР 9510А. Для ингибиторов СОНКОР 9701 и СОНКОР 9801 максимальное защитное действие достигается при $C_{инг} = 0,2$ г/л. Для инги-

битора СОНКОР 9920А нет выраженной концентрационной зависимости Z . В данном случае во всем исследованном диапазоне концентраций ингибитора (0,025-0,2 г/л) $Z = 77,0-78,7\%$ в 1 М H_2SO_4 . В растворах HCl (табл. 2) скорость коррозии стали Ст3 также возрастает с увеличением концентрации кислоты (с 0,37 г/м²·ч. в 0,01М HCl до 0,72 г/м²·ч. в 1М HCl).

Таблица 2

Защитное действие ингибиторов СОНКОР на Ст3 в растворах HCl

Table 2. Protective action of SONKOR inhibitors on St3 steel in HCl

$C_{инг}$, г/л		C_{HCl} , М	Показатели коррозии	
			ρ , г/м ² ·ч	Z, %
-		1	0,72	-
-		0,01	0,37	-
СОНКОР 9021С	0,2	1 0,01	0,27 0,24	61,8 34,5
	0,05	1 0,01	0,27 0,32	62,9 13,1
СОНКОР 9510А	0,2	1 0,01	0,30 0,19	57,6 47,6
	0,05	1 0,01	0,27 0,21	62,1 43,5
СОНКОР 9701	0,2	1 0,01	0,10 0,24	86,1 35,9
	0,05	1 0,01	0,22 0,29	68,9 22,8
СОНКОР 9801	0,2	1 0,01	0,23 0,25	68,6 31,7
	0,05	1 0,01	0,25 0,27	64,6 26,9
СОНКОР 9920А	0,2	1 0,01	0,23 0,23	67,9 37,9
	0,05	1 0,01	0,22 0,24	69,3 35,9

Защитное действие ингибиторов СОНКОР также выше в более концентрированных солянокислых растворах. При этом все ингибиторы обладают средним Z ($Z = 57-86\%$ в 1М HCl). Наибольшую эффективность ($Z = 86\%$) проявляет, как и в случае растворов H_2SO_4 , ингибитор СОНКОР 9701. Отметим, что в растворах HCl исследованные ингибиторы не проявляют выраженной концентрационной зависимости Z , за исключением ингибитора СОНКОР 9701, который более эффективен при $C_{инг} = 0,2$ г/л.

Агрессивность кислых сред существенно возрастает при наличии в них сероводорода [5], что предъявляет дополнительные требования при использовании ингибиторов в качестве средства защиты от сероводородной коррозии [6-8].

Результаты влияния H_2S на скорость коррозии стали Ст3 в растворе HCl приведены в табл. 3.

Видно, что сероводород существенно ускоряет коррозию стали. Так, скорость коррозии стали Ст3 в 1М HCl без сероводорода равна $\rho = 0,72$ г/м²·ч., при $C_{H_2S} = 50$ мг/л $\rho = 1,07$ г/м²·ч., а при $C_{H_2S} = 400$ мг/л $\rho = 3,03$ г/м²·ч.

Таблица 3

Защитное действие ингибиторов СОНКОР на Ст3 в растворах HCl с добавкой H_2S

Table 3. Protective action of SONKOR inhibitors on St3 steel in HCl with H_2S addition

Ингибитор	C_{H_2S} , мг/л	Показатели коррозии	
		ρ , г/м ² ·ч	Z , %
-	-	0,72	-
-	50	1,07	-
-	100	1,46	-
-	200	1,51	-
-	400	3,03	-
СОНКОР 9021С	100	0,34	76,6
	400	0,45	85,2
СОНКОР 9510А	100	0,46	68,4
	400	0,40	86,7
СОНКОР 9701	100	0,33	77,2
	400	0,49	83,7
СОНКОР 9801	100	0,29	80,3
	400	0,34	88,8
СОНКОР 9920А	100	0,37	78,9
	400	0,31	89,5

Следует отметить, что ингибиторный эффект композиций заметно увеличивается при введении в раствор сероводорода (табл. 3), который, в свою очередь, является стимулятором коррозии. Это, вероятно, обусловлено синергетическим действием ингибирующей добавки и H_2S . Органические добавки вступают в химическое взаимодействие с H_2S , образуя на поверхности стали защитную пленку из нерастворимых соединений. Скорость коррозии в ингибированных растворах за один и тот же промежуток времени меньше, чем в неингибированных, это говорит о совместном влиянии ингибитора и экранирующего слоя продуктов коррозии. Из данных табл. 3 видно, что если в отсутствие H_2S Z ингибитора СОНКОР 9920А при $C_{инг} = 0,1$ г/л составляло 68,6%, то при $C_{H_2S} = 100$ мг/л $Z = 78,9\%$, а при $C_{H_2S} = 400$ мг/л $Z = 89,5\%$.

Для оценки влияния ингибиторов на парциальные электрохимические реакции, составляющие коррозионный процесс, были получены поляризационные кривые. На рис. 1, 2 в качестве примера приведены поляризационные кривые Ст3, регистрируемые в 1М растворе HCl без ингибиторов и в присутствии исследуемых композиций, а также поляризационные кривые на стали Ст3, полученные в присутствии сероводорода.

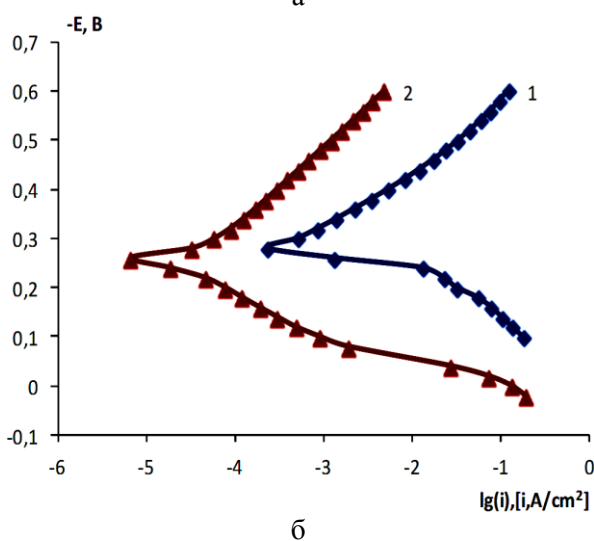
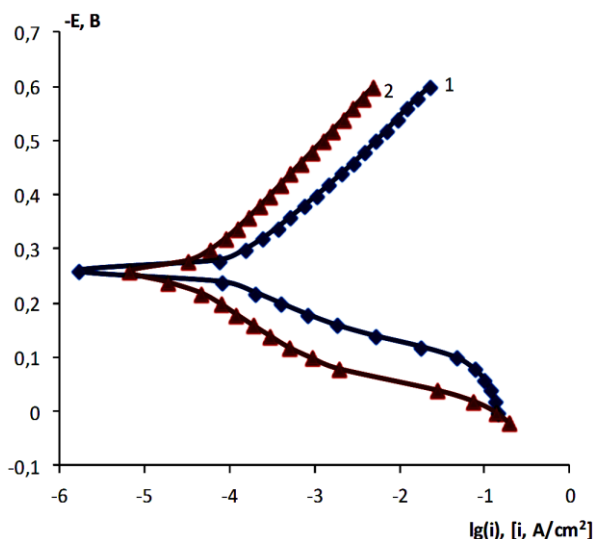


Рис. 1. Поляризационные кривые Ст3 в 1М НСl (а) и в 1М НСl + 400 мг/л Н₂S (б) при концентрации ингибитора СОНКОР 9701, г/л: 1 – 0, 2 – 0,1
Fig. 1. Polarisation curves for St3 steel in 1M HCl (a) and in 1M HCl + 400 mg/l H₂S (б) at SONKOR 9701 inhibitor concentration, g/l: 1 – 0, 2 – 0.1

Как видно из представленных результатов, ингибиторы серии СОНКОР можно отнести к ингибиторам смешанного типа, поскольку они тормозят оба парциальных электрохимических процесса – катодное выделение и анодное растворение металла. При этом в 1М растворе НСl оба парциальных процесса тормозятся примерно в равной степени, и лишь ингибитор СОНКОР 9920А в большей степени влияет на анодный процесс.

Введение Н₂S в раствор 1М НСl приводит к параллельному сдвигу поляризационных кривых в область более высоких токов и к ускорению общей коррозии Ст3. В ингибированных растворах НСl катодные и анодные токи в присутствии Н₂S существенно снижаются, что подтверждает более высокую эффективность ингибиторов СОНКОР в сероводородсодержащих средах.

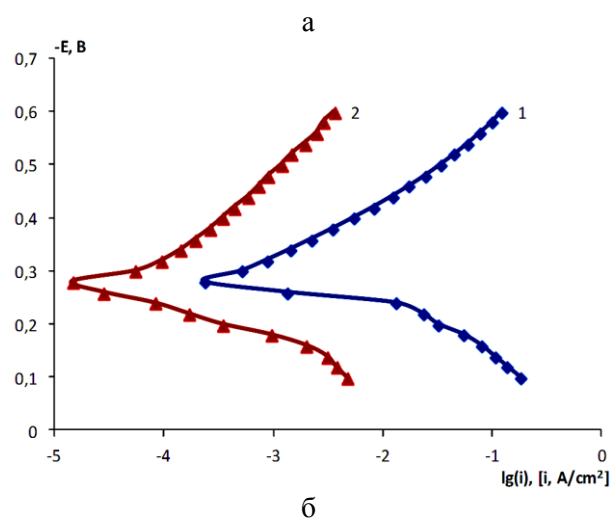
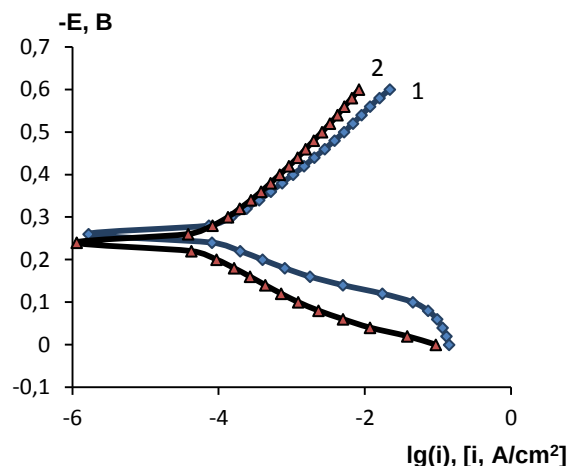


Рис. 2. Поляризационные кривые Ст3 в 1М НСl (а) и в 1М НСl + 400 мг/л Н₂S (б) при концентрации ингибитора СОНКОР 9920А, г/л: 1 – 0, 2 – 0,1

Fig. 2. Polarisation curves for St3 steel in 1M HCl (a) and in 1M HCl + 400 mg/l H₂S (б) at SONKOR 9701 inhibitor concentration, g/l: 1 – 0, 2 – 0.1

Таблица 4

Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в 1М Н₂SO₄ при концентрации ингибиторов 0,1 г/л
Table 4. Corrosion-electrochemical parameters of ST3 steel in 1M H₂SO₄ at inhibitor concentration of 0.1 g/l

№ п/п	Название ингибитора	$-E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/м ²	$b_{к}$, мВ	$b_{а}$, мВ	$Z_{эл/х}$, %
1	-	0,477	6,48	141	63	-
2	СОНКОР 9021С	0,463	0,21	97	47	96,79
3	СОНКОР 9510А	0,458	0,30	87	51	95,44
4	СОНКОР 9701	0,454	0,33	151	116	94,87
5	СОНКОР 9801	0,465	0,35	172	150	94,57
6	СОНКОР 9920А	0,473	0,45	146	77	93,00

В растворе Н₂SO₄ ингибиторы СОНКОР также проявляют смешанный характер действия,

однако в большей степени тормозят катодный процесс выделения водорода.

Из табл. 4 видно, что в растворах 1М HCl ингибитор СОНКОР 9801 сдвигает потенциал коррозии $E_{кор}$ в область более отрицательных значений, но в целом этот сдвиг незначителен (5-22 мВ). Величины тафелевых коэффициентов b_a и b_k в ингибированном растворе HCl возрастают по сравнению с чистым раствором, что указывает на увеличение перенапряжения парциальных электродных реакций в присутствии ингибиторов.

Введение в раствор 1М HCl сероводорода приводит к резкому увеличению $i_{кор}$ (с 0,52 А/м² до 6,48 А/м² при $C_{H_2S} = 400$ мг/л). При этом тафелевы коэффициенты b_a и b_k изменяются в меньшей степени, чем в ингибированном растворе без H₂S.

Таблица 5

Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в 1М HCl + 400 мг/л H₂S при концентрации ингибиторов 0,1 г/л

Table 5. Corrosion-electrochemical parameters of St3 steel in 1M HCl + 400 mg/l H₂S at inhibitor concentration of 0.1 g/l

№ п/п	Название ингибитора	$-E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/м ²	b_k , мВ	b_a , мВ	$Z_{эл/х}$, %
1	-	0,457	3,88	83	58	
2	СОНКОР 9021С	0,437	0,16	80	36	95,76
3	СОНКОР 9510А	0,442	0,78	131	67	79,81
4	СОНКОР 9701	0,442	0,27	110	52	92,93
5	СОНКОР 9801	0,446	0,50	94	49	87,08
6	СОНКОР 9920А	0,436	0,49	124	54	87,35

Введение в сероводородсодержащий раствор 1М HCl ингибиторов СОНКОР не вызывает заметного сдвига $E_{кор}$, что подтверждает смешанный характер действия ингибиторов. Следует отметить удовлетворительную сходимость расчета защитного действия Z по данным гравиметрического анализа ($Z_{грав}$) и электрохимических иссле-

дований ($Z_{эл/х}$) в сероводородсодержащем растворе, а также в растворе 1М H₂SO₄. Результаты расчета коррозионно-электрохимических характеристик стали Ст3 в 1М H₂SO₄ приведены в табл. 5. Обнаруживаемые в данном растворе закономерности качественно схожи с полученными в растворе 1М HCl.

Таким образом, проведенные испытания показали, что композиции ингибиторов серии СОНКОР демонстрируют среднее защитное действие (до 86%) как в 1М HCl, так и в 1М H₂SO₄. При этом важным моментом является рост их эффективности в сероводородсодержащих средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И. Ингибиторы коррозии. Т. 4. М.: Химия. 2007. 300 с.; Rakhmankulov D.L., Bugaiy D.E., Gabitov A.I. Corrosion inhibitors. V. 4. M.: Khimiya. 2007. 300 p. (in Russian).
2. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И. Ингибиторы коррозии. Т. 3. М.: Интер. 2005. 346 с.; Rakhmankulov D.L., Bugaiy D.E., Gabitov A.I. Corrosion inhibitors. V. 3. M.: Inter. 2005. 346 p. (in Russian).
3. Плотникова М.Д., Шейн А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 35-40; Plotnikova M.D., Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2013. V. 56. N 3. P. 35-40 (in Russian).
4. Плотникова М.Д., Шейн А.Б. // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 6. С. 33-39; Plotnikova M.D., Shein A.B. // Korroziya: materialy i zashchita. 2013. N 6. P. 33-39 (in Russian).
5. Шрейдер А.В. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 2. С. 179-193; Shreider A.V. // Zashchita metallov. 1990. V. 26. N 2. P. 179-193 (in Russian).
6. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы). М.: Metallurgiya. 1969. 448 с.; Rosenfeld I.L. Corrosion and metals protection (local corrosion processes). M.: Metallurgiya. 1969. 448 p. (in Russian).
7. Цыганкова Л.Е., Есина М.Н., Стрельникова К.О. // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 1. С. 13-19; Tsygankova L.E., Esina M.N., Strelnikova K.O. // Korroziya: materialy i zashchita. 2012. N 1. P. 13-19 (in Russian).
8. Вигдорович В.И., Стрельникова К.О. // Конденсир. среды и межфаз. границы. 2011. Т. 13. № 1. С. 24-28; Vigdorovich V.I., Strelnikova K.O. // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2011. V. 13. N 1. P. 24-28 (in Russian).

А.Г. Чердниченко

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ (1,10-ФЕНАНТРОЛИН)-ТРИ-(БЕНЗОИЛФЕНИЛАЦЕТОНАТА) ЕВРОПИЯ (III) И (1,10-ФЕНАНТРОЛИН)-ТРИ-(ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА) ЕВРОПИЯ (III) В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

e-mail: sorbotech@yandex.ru

Проведены исследования устойчивости к деградации органических координационных соединений европия (III) в различных условиях. Получены количественные данные изменения состава образцов люминофоров в процессе длительного воздействия факторов окружающей среды.

Ключевые слова: координационные соединения европия, деградация органических соединений

ВВЕДЕНИЕ

Исследование возможных путей деградации металлоорганических электролюминесцентных материалов под действием внешних факторов является важной научной и технологической задачей. Знание причин и механизмов возможного нарушения кондиционных свойств люминесцентной продукции из-за химических и физических воздействий окружающей среды позволяет сделать не только правильные выводы о необходимых условиях хранения и эксплуатации исследуемого материала, но также прогнозировать устойчивость вновь разрабатываемых органических соединений различного состава, строения и назначения [1]. Ранее нами были исследованы процессы деградации (1,10-фенантролин)-три-(8-оксихинолята) европия (III) и (1,10-фенантролин)-три-(8-оксихинолята) самария (III) под действием различных факторов окружающей среды и выданы соответствующие рекомендации по условиям работы с этими материалами и их хранению [2]. Замена 8-оксихинолина в лигандной части молекулы на β -дикетоны приводит к значительному увеличению устойчивости рассматриваемых соединений. Например, если для (1,10-фенантролин)-три-(8-оксихинолята) европия (III) заметные изменения в качестве продукта происходят за несколько дней, то для аналогичных β -дикетонатных комплексов европия (III) подобные изменения могут быть зарегистрированы только через несколько месяцев. Среди разнолигандных координационных соединений редкоземельных металлов (РЗМ) особое место занимают (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетонат) европия (III) [БФАЕ] и (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетонат) европия (III) [ТТФАЕ], которые используются в качестве люминесцентных маркеров и материалов для формирования эмиссионных слоев в OLED-устройствах [3]. Важной положительной особенностью

этих соединений является их высокая химическая и термическая стабильность. Однако это существенно затрудняет получение количественной информации о процессах деградации из-за длительности их протекания. Необходимость в таких сведениях возникла в ходе создания ОАО «ВНИИХТ» г. Москва опытного производства органических электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений РЗМ. Выводы, сделанные нами ранее при исследовании устойчивости (1,10-фенантролин)-три-(8-оксихинолята) европия (III) о влиянии освещения и кислорода воздуха на скорость деградационных процессов, были использованы для выбора условий испытаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были исследованы образцы (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия (III) и (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия (III) в условиях длительного хранения при температуре 22 ± 2 °C и естественной влажности. Испытания проходили в течение 1 года. Качество порошков анализируемых образцов контролировалось методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе «NexION 300D ICP-MS» фирмы «Perkin Elmer instruments», оптической люминесцентной микроскопии (OLM) с помощью микроскопа Stereo Discovery V.12 («Carl Zeiss»), снабженного фотокамерой Canon EOS 450D, и люминесцентной спектроскопии (LS) на спектрофлуориметре Fluorolog-3 FL 3-22 «HORIBA Jobin Yvon». Согласно техническим требованиям содержание основного вещества, определенное методами ICP-MS и OLM в порошках испытываемых образцов должно быть не менее 99,95 мас.%, а положение максимума люминесценции, определенное методом LS, должно соответствовать длине волны $\lambda_{\max} = 612 \pm 2$ нм.

Для проведения эксперимента в пузырьки из темного стекла загружали по 0,3 г порошка соответствующего люминофора, характеристики которого были предварительно исследованы и удовлетворяли необходимым требованиям по чистоте. Один пузырек после загрузки образца заполняли сухим аргоном и плотно закрывали крышкой с силиконовым септом, другой – закрывали пластмассовой крышкой без герметизирующего септа. Неплотная посадка крышки обеспечивала свободный доступ воздуха к поверхности люминофора, одновременно предотвращая загрязнение образца посторонними механическими частицами. Через 365 дней содержимое пузырьков было проанализировано. Результаты анализов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты годовых деградационных испытаний образцов (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия (III) и (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия (III) при температуре 22 ± 2 °C

Table 1. The results of one year degradation tests of (1,10-phenanthroline)-tris-(benzoylphenylacetate) of europium (III) and (1,10-phenanthroline)-tris-(thenoyl-trifluoroacetate) of europium (III) at 22 ± 2 °C

Результаты измерений	
До испытаний	После испытаний
(1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетонат) европия (герметичная упаковка с аргоном)	
99,9525% (ICP-MS)	99,9502% (ICP-MS)
99,9522% (OLM)	99,9510% (OLM)
$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 613$ нм (LS)
(1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетонат) европия (герметичная упаковка с аргоном)	
99,9511% (ICP-MS)	99,9505% (ICP-MS)
99,9520% (OLM)	99,9512% (OLM)
$\lambda_{\max} = 611$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)
(1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетонат) европия (негерметичная упаковка)	
99,9525% (ICP-MS)	99,9450% (ICP-MS)
99,9522% (OLM)	99,9312% (OLM)
$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 614$ нм (LS)
1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетонат) европия (негерметичная упаковка)	
99,9511% (ICP-MS)	99,9427% (ICP-MS)
99,9520% (OLM)	99,9322% (OLM)
$\lambda_{\max} = 611$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 613$ нм (LS)

Примечание: ICP-MS – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; OLM – оптическая люминесцентная микроскопия; LS – люминесцентная спектроскопия
Note: ICP-MS – mass-spectrometry with inductive coupled plasma; OLM – optical luminescent microscopy; LS – luminescent spectroscopy

Таблица 2

Результаты деградационных испытаний образцов (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия [БФАЕ] и (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия [ТТФАЕ] в климатической камере при температуре 90 ± 1 °C

Table 2. The results of degradation tests of (1,10-phenanthroline)-tris-(benzoylphenylacetate) of europium (III) [BFAE] and (1,10-phenanthroline)-tris-(thenoyl-trifluoroacetate) of europium (III) [TTFAE] in the climat chamber at 90 ± 1 °C

Результаты измерений		
До испытаний	Через 14 сут	Через 28 сут
[БФАЕ] (герметичная упаковка, аргон)		
99,9525% (ICP-MS)	99,9528% (ICP-MS)	99,9531% (ICP-MS)
99,9522% (OLM)	99,9523% (OLM)	99,9519% (OLM)
$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)
[ТТФАЕ] (герметичная упаковка, аргон)		
99,9525% (ICP-MS)	99,9771% (ICP-MS)	99,9765% (ICP-MS)
99,9522% (OLM)	99,9410% (OLM)	99,9402% (OLM)
$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 615$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 615$ нм (LS)
[БФАЕ] (негерметичная упаковка)		
99,9511% (ICP-MS)	99,9515% (ICP-MS)	99,9522% (ICP-MS)
99,9520% (OLM)	99,9518% (OLM)	99,9485% (OLM)
$\lambda_{\max} = 611$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 611$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)
[ТТФАЕ] (негерметичная упаковка)		
99,9511% (ICP-MS)	99,9801% (ICP-MS)	99,9788% (ICP-MS)
99,9520% (OLM)	99,9432% (OLM)	99,9421% (OLM)
$\lambda_{\max} = 611$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 614$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 614$ нм (LS)

Примечание: ICP-MS – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; OLM – оптическая люминесцентная микроскопия; LS – люминесцентная спектроскопия
Note: ICP-MS – inductive coupled plasma mass-spectrometry; OLM – optical luminescent microscopy; LS – luminescent spectroscopy

Для исследования влияния повышенной температуры на процессы естественной деградации порошков (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия (III) и (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия (III) нами были проведены эксперименты с использованием климатической установки «Temperature and climatic test system WKL 100/40» производства Германии. Образцы люминофоров с известными показателями качества в количестве 0,5 г помещали в пузырьки из темного стекла и помещали их на 28 сут в климатическую камеру с температурой

90±1 °С. Для предотвращения попадания посторонних загрязнений в материал образца пузырьки неплотно закрывали пластмассовыми крышками. Для контрольных образцов пузырьки заполняли аргоном и были использованы крышки с силиконовыми септами.

Под действием кислорода воздуха и температуры в образцах люминофоров проходили процессы деградации. Через 14 и 28 сут все образцы были проанализированы для определения их качественных показателей. Данные анализов приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отмечено, что параметры, характеризующие качество порошков обоих исследованных люминофоров, находящихся в упаковке из темного стекла под атмосферой аргона, изменились незначительно и остались в рамках допустимых значений. В тоже время для образцов, подверженных воздействию кислорода воздуха, изменение параметров было более заметным. В результате изменения содержания органических примесей и люминесцентных характеристик испытываемых образцов превысили допустимые величины (табл. 1).

В ходе климатических испытаний для образцов, находящихся в пузырьках под аргоном с силиконовыми септами, существенных изменений качества отмечено не было. Анализ данных по негерметичной упаковке показал неожиданные результаты. Дело в том, что содержание неорганических примесей в исследуемых образцах люминофоров после климатических испытаний, определенное методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, несколько уменьшилось (табл. 2). В то же время, заметно увеличилось количество примесей, зарегистрированных методом оптической люминесцентной микроскопии, а также ухудшились показатели фотолюминесценции порошков исследуемых люминофоров. Действительно, в ходе эксперимента часть летучих примесей могла покинуть исследуемый образец. Но в этом случае должны были наблюдаться однонаправленные изменения в результатах анализов различными методами. Объяснить наблюдаемое явление можно следующим образом. При проведении анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой расчет процентного содержания примесей осуществляется относительно точной навески образца и привязан к молекулярной массе основного компонента. При этом элементы кислород, углерод, азот, водород

количественно не оцениваются и в расчете содержания примесей не учитываются. Если окислительные процессы протекают без разложения исходных соединений, то продукты окисления могут иметь молекулярную массу больше, чем исходный люминофор. При неизменном количестве и составе исходных примесей их содержание ввиду увеличения общего веса образца в ходе окисления будет уменьшаться, а качественные показатели согласно другим методам контроля – ухудшаться.

Таким образом, увеличение температуры окружающей среды в присутствии кислорода воздуха приводит к ускорению деградационных процессов, а при длительной экспозиции к потере кондиционных свойств испытываемых люминофоров. Во всех случаях длительное хранение исследуемых образцов необходимо проводить в герметичной стеклянной таре из темного стекла, заполненной инертным газом. Приведенные аргументы еще раз свидетельствуют о том, что для полноценного вывода о качестве контролируемого образца люминесцентного препарата необходимо ориентироваться на данные параллельных методов анализа: масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, оптической люминесцентной микроскопии и люминесцентной спектроскопии. Только соответствие результатов всех видов этих измерений предъявляемым требованиям свидетельствует о высоких качественных показателях исследуемого продукта. При необходимости использования сырья, потерявшего согласно анализу кондиционные качества, или при переходе на новые партии люминесцентных материалов окончательный вывод об их пригодности можно сделать лишь после изготовления и анализа тестовых OLED-структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lees A.J.** Photophysics of organometallics. Berlin: Springer. 2010. 239 p.
2. **Бочкарев М.Н., Витухновский А.Г., Каткова М.А.** Органические светоизлучающие диоды (OLED). Н. Новгород: Деком. 2011. 359 с.;
Bochkarev M.N., Vitukhnovskiy A.G., Katkova M.A. Organic light-emitting diodes (OLED). N.Novgorod: Dekom. 2011. 359 p. (in Russian).
3. **Mullen K., Scherf U.** Organic Light-Emitting Devices. Wiley VCH. 2006. 472 p.
4. **Зиновьев А.Ю., Чередниченко А.Г., Аветисов И.Х.** Технология органических электролюминесцентных устройств. Теоретические основы и материалы. М.: изд. РХТУ им.Д.И.Менделеева. 2010. 62 с.;
Zinovyev A.Yu., Cherednichenko A.G., Avetisov I.Ch. Technology of organic electroluminescent devices. Theoretical bases and materials. M.: RCTU D.Mendeleev. 2010. 62 p. (in Russian).

А.А. Меркин, А.А. Комаров, Е.В. Лопаткин, О.В. Лефедова

**ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ 1,5-ДИНИТРОНАФТАЛИНА НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ**

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: physchem@isuct.ru

Экспериментально исследована кинетика реакции гидрогенизации 1,5-динитронафталина на палладиевых и никелевых катализаторах, нанесенных на уголь и высокопористые ячеистые материалы, в индивидуальных и бинарных органических растворителях. Рассмотрено влияние условий проведения реакции: температуры, давления водорода, количества катализатора и гидрируемого соединения, содержания активного металла на скорость гидрогенизации 1,5-динитронафталина. Установлено, что в выбранных условиях проведения реакции достигается 100% конверсия исходного соединения и высокое содержание основного вещества в целевом продукте. Отмечено, что высокопористые ячеистые катализаторы отличает повышенная активность и меньший унос при их эксплуатации.

Ключевые слова: 1,5-динитробензол, нанесенные на уголь палладиевые и никелевые катализаторы, 2-пропанол, толуол, этилацетат, водород, высокопористые ячеистые катализаторы, давление, температура, количество гидрируемого соединения

ВВЕДЕНИЕ

Производство полупродуктов для стабилизации полимеров и синтетических волокон на основе замещенных нитросоединений является перспективным направлением разработки новых технологий предприятий отечественной промышленности тонкого органического синтеза [1]. В этом случае важной и актуальной проблемой остается выбор оптимальных каталитических систем для проведения жидкофазной гидрогенизации нитро- и динитросоединений. Преимущества процессов жидкофазной гидрогенизации очевидны – это низкие температуры проведения реакции, высокие степени конверсии гидрируемого соединения, высокие выход и чистота целевого продукта за счет снижения или исключения протекания побочных реакций. Организация любой новой каталитической технологии, использующей процесс жидкофазной гидрогенизации, предполагает, в частности, исследование кинетики реакции при различных температурах, давлениях водорода, в различных средах и нагрузках на катализатор [2].

Цель данной работы – проведение сравнительного анализа кинетических характеристик гидрогенизации замещенных нитросоединений на примере 1,5-динитронафталина (ДНН) на нанесенных палладиевых и никелевых катализаторах, выпускаемых отечественной промышленностью, и на блочных высокопористых ячеистых катализаторах.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Блочные катализаторы, имеющие сотовое или ячеистое строение, обладают высокоразвитой поверхностью, отличаются высокой активностью, хорошей теплопроводностью, низким гидравлическим сопротивлением, высокой термической и механической стойкостью, механической прочностью при достаточно простом способе приготовления [3, 4]. Перечисленные свойства высокопористых ячеистых катализаторов (ВПЯК) обеспечивают широкий выбор вариантов конструктивного решения технологических процессов, поэтому каталитические системы на базе блочных катализаторов в настоящее время получают все большее признание, постепенно вытесняя традиционные промышленные катализаторы на угольных носителях.

При получении активных катализаторов блочного типа активный компонент, чаще всего палладий или никель, наносят, например, на оксидные системы ванадия, титана и меди или металлзамещенные цеолиты. В состав вторичного оксидного покрытия достаточно часто вводят модифицирующие добавки, повышающие прочностные характеристики катализатора. Носитель изготавливался из шихты с сетчато-ячеистой структурой [5-7].

В случае палладиевых катализаторов для пропитки носителя готовят раствор нитрата палладия растворением металла в 70% азотной ки-

слоте при постоянном перемешивании и нагреве на водяной бане до 313 К. Подготовленный носитель пропитывается приготовленным раствором и высушивается в печи при температуре 773 К до полного разложения. Восстановление образующегося оксида до металлического палладия водородом начинается при комнатной температуре и осуществляется непосредственно в реакторе при его продувке. В результате нанесения каталитически активного слоя на носитель прочность образцов увеличивается в 2-4 раза, при этом пористость образцов составляет 85-90%.

Влияние содержания палладия на скорость гидрогенизации ДНН

Для изучения влияния содержания активного металла, нанесенного на уголь, в реакции гидрогенизации ДНН до 1,5-диаминонафталина (ДАН) были приготовлены образцы палладиевых катализаторов с различным содержанием палладия ($C_{Pd/C}$).

В табл. 1 приведены значения, отвечающие времени полупревращения реакции ($\tau_{1/2}$), скорости реакции при $\tau_{1/2}$ ($r_{1/2}$), удельной нагрузки на катализатор (W) и константы скорости реакции (k_1), рассчитанной по уравнению первого порядка.

Таблица 1

Характеристики гидрогенизации ДНН на нанесенных катализаторах, содержащих палладий, в этилацетате, объем жидкой фазы 100 см³, T=336±1 К, P_{H₂} = 4,0 атм

Table 1. 1,5-dinitronaphthalene hydrogenation characteristics on palladium supported catalysts in ethyl acetate; the volume of the liquid phase is 100 cm³, T = 336±1 K, P_{H₂} = 5.0 bar

$m_{кат}, г$	$C_{Pd/C}, \%$	$\tau_{1/2}, с$	$r_{1/2}, см^3/с$	$W, \Gamma_{ДНН}/\Gamma_{кат} \cdot ч$	$k_1 \cdot 10^3, с^{-1}$
25.62±0.01	1.20±0.01	149±5	2.1±0.1	0.47±0.01	7.9±0.5
18.00±0.01	2.58±0.01	79±3	4.0±0.2	1.26±0.02	16.9±1.0
20.61±0.01	2.64±0.01	68±3	4.8±0.2	1.32±0.02	18.6±1.0
40.61±0.01	3.80±0.01	63±2	5.2±0.3	0.68±0.01	22.2±1.5
41.22±0.01	3.90±0.01	59±2	5.7±0.3	0.76±0.01	23.4±2.0

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, повышение содержания палладия в катализаторе с 1,2 до 2,64% приводит к увеличению скорости реакции практически в 2,5 раза, дальнейшее увеличение содержания палладия до 3,9% вызывает ее рост не более, чем на 20%. Можно полагать, что наиболее целесообразно использовать образцы катализаторов с содержанием активного металла 2.7±0.1%.

Влияние растворителя на скорость гидрогенизации ДНН

Гидрогенизацию ДНН с целью получения ДАН и выбора наиболее оптимального раствори-

теля проводили на образцах палладиевого катализатора в 2-пропанол, толуоле, этилацетате, дихлорэтано и бинарных растворителях 2-пропанол-толуоле (50:50) и 2-пропанол-этилацетате (50:50). Полученные результаты иллюстрируют зависимости, приведенные на рисунке.

В каждом из экспериментов проводили анализ проб гидрогенизата методом ТСХ. При использовании в качестве растворителя этилацетата, при восстановлении ДНН в гидрогенизате кроме ДАН присутствовала примесь.

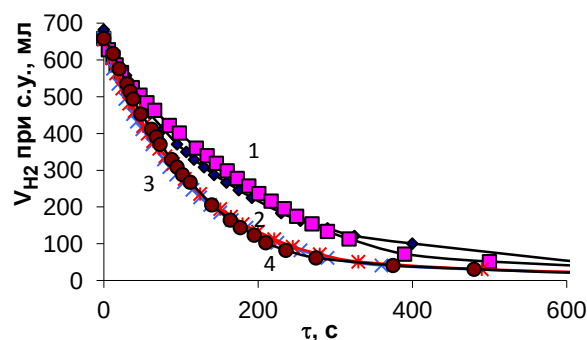


Рис. Влияние среды на скорость гидрогенизации 1,5-динитронафталина. Растворитель: 1 – 2-пропанол; 2 – толуол; 3 – 2-пропанол-толуол (50:50); 4 – 2-пропанол-этилацетат (50:50); 5 – этилацетат

Fig. Environment influence on the 1,5-dinitronaphthalene hydrogenation rate; solvent: 1 – 2-propanol, 2 – toluene, 3 – 2-propanol-toluene (50:50), 4 – 2-propanol-ethyl acetate (50:50), 5 – ethyl acetate

Анализ данной примеси с использованием масс-спектрометрического анализа показал, что ее молекулярная масса составляет 187 г/моль. Известно, что в ацетоне кетогруппа на палладии легко восстанавливается уже при 333 К. Вероятно, что данная примесь может отвечать гомологу 1,5-ДАН с одной группой -C₂H₅, замещенной по аминогруппе. Несмотря на то, что наиболее высокая растворимость ДНН наблюдается в этилацетате, данный растворитель нельзя считать оптимальным за счет образования примеси и, как следствие, снижения селективности реакции по отношению к ДАН.

В толуоле и его смеси с 2-пропанолом наблюдалось выпадение белого осадка, в отличие от опытов, где в качестве растворителей использовали 2-пропанол или этилацетат. В бинарной смеси 2-пропанол-толуол (50:50) количество осадка было меньше, чем в толуоле. Оценки растворимости ДАН в индивидуальных растворителях показали его хорошую растворимость в 2-пропанол. В связи с этим использование чистого толуола следует считать нецелесообразным, так как выпадающий в ходе опыта ДАН может блокировать поверхность катализатора и вызывать самоторможение реакции.

Выбор оптимальной температуры, давления водорода и начального количества ДНН проводили при гидрогенизации исходного динитросоединения в смеси 2-пропанол – толуол (50:50).

Влияние температуры на скорость гидрогенизации ДНН

Влияние температуры на гидрогенизацию ДНН на нанесенном палладиевом катализаторе, содержащем 2,8% активного металла изучали в интервале 317–344 К, так как при более высоких температурах начинается гидрирование ядра. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики гидрогенизации ДНН на катализаторе, содержащем 2.8 % Pd (Pd/C), в 100 см³ смеси 2-пропанол-толуол, m_{ДНН} = 1 г, m_{кат} = 18.90 г, P_{H₂} = 4,0 ати

Table 2. 1,5-dinitronaphthalene hydrogenation characteristics on the catalyst containing 2.8% of Pd (Pd / C); in 100 cm³ of 2-propanol-toluene mixture, m_{DNN} = 1 g, m_{cat} = 18.90 g, P_{H₂} = 5.0 bar

T, K	τ _{1/2} , c	Γ _{1/2} , см ³ /с	W, Γ _{ДНН} /Γ _{кат} ·ч	k ₁ ·10 ³ , c ⁻¹	E _a , кДж/моль
318±0.5	163±5	2.1±0.1	1.94±0.01	7.9±0.5	37.5±0.5
326±0.5	110±3	4.0±0.2	2.95±0.02	7.5±1.0	
329±0.5	108±3	4.8±0.2	2.94±0.02	7.5±1.0	
334±0.5	101±2	5.2±0.3	3.26±0.03	9.6±1.5	
341±0.5	70±2	5.7±0.3	4.76±0.04	16.8±2.0	

Зависимость констант скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса имела линейный характер с коэффициентом корреляции 0,99, значение энергии активации составило 37.5 ± 0.5 кДж/моль. Данная величина соответствует значениям энергий активации гидрогенизации нитробензола и его замещенных, протекающей в условиях низкого диффузионного торможения по восстановителю.

Влияние давления водорода на скорость гидрогенизации ДНН

В табл. 3 приведены данные по влиянию давления водорода на скорость гидрогенизации ДНН. С целью достижения полной конверсии ДНН даже при низких давлениях водорода масса исходного соединения составляла 0.5 г на 100 см³ жидкой фазы. Расчет констант скоростей проводили по уравнению реакции первого порядка. Зависимость полученных значений констант далее использовали для построения билогарифмической зависимости в координатах "lnk₁=f(lnP⁰)", порядок реакции по восстановителю отвечал значению 0.82 с коэффициентом корреляции, равным 0.997. Нецелочисленный порядок реакции по водороду может свидетельствовать об участии в восстановлении нитрогрупп как молекулярных, так и атомарных форм адсорбированного водорода [8].

Таблица 3

Характеристики гидрогенизации ДНН на катализаторе (Pd/C), содержащем 2.8 % Pd, в 100 см³ смеси 2-пропанол-толуол, m_{ДНН} = 0.5 г, m_{кат} = 18.0 г, T = 334 K
Table 3. 1,5-dinitronaphthalene hydrogenation characteristics on the catalyst (Pd / C) containing 2.8% of Pd; 100 cm³ of 2-propanol-toluene mixture, m_{DNN} = 0.5 g; m_{cat} = 18.0 g, T = 334 K

P ⁰ _{H₂} , ати	τ _{1/2} , c	W, Γ _{ДНН} /Γ _{кат} ·ч	Γ _{1/2} , см ³ /с	k ₁ ·10 ³ , c ⁻¹	п _{H₂}
2.0	67 ± 2	0.71 ± 0.01	2.5±0.2	14.6±1.0	0.82 (R ² =0.997)
4.0	39 ± 2	1.21 ± 0.01	4.2±0.3	25.7±2.0	
6.0	32 ± 2	1.48 ± 0.01	5.3±0.4	35.6±3.1	
6.0	32 ± 2	1.48 ± 0.01	5.3±0.4	34.6±3.0	
7,5	26 ± 2	1.82 ± 0.02	6.7±0.5	41.8±4.2	
10.0	23 ± 3	2.17 ± 0.02	8.0±0.8	56.0±5.0	

Влияние начальной концентрации ДНН на скорость его гидрогенизации

Изучение влияния начальной концентрации ДНН на скорость гидрогенизации рассматривали для интервала концентраций динитросоединения 0,25–1,5%. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Анализ полученных результатов свидетельствует о сложном влиянии начальной концентрации на скорость гидрогенизации ДНН, однако на зависимостях "(скорость реакции)=f(начальная концентрация ДНН)" реализуется участок в интервале 1.0÷1.5%, на котором концентрация ДНН практически не влияет на наблюдаемую скорость гидрогенизации, т.е. в данном интервале порядок реакции по гидрируемому соединению близок к нулевому. Сложность влияния начальной концентрации нитросоединения на начальном участке, по-видимому, связана с высокой погрешностью в определении констант скоростей при низких концентрациях ДНН – (0.5–0.75%).

Таблица 4

Характеристики гидрогенизации ДНН на катализаторе (Pd/C), содержащем 2.8 % Pd, в 100 см³ смеси 2-пропанол-толуол, P_{H₂} = 10.0 ати, m_{кат} = 18.0 г, T = 337 K
Table 4. 1,5-dinitronaphthalene hydrogenation characteristics on the catalyst (Pd / C), containing 2.8% of Pd; 100 cm³ of 2-propanol-toluene mixture, P_{H₂} = 11.0 bar, m_{cat} = 18.0 g, T = 337 K

C ⁰ _{ДНН} ·10 ² , М	τ _{1/2} , c	W, Γ _{ДНН} /Γ _{кат} ·ч	Γ _{1/2} , см ³ /с	k ₁ ·10 ³ , c ⁻¹	k ₀ ·10 ³ , c ⁻¹
1.15±0.01	23±2	1.09±0.01	3.9±0.2	91.2±5.0	22.0±1.0
2.29±0.01	25±2	2.00±0.01	8.0±0.4	25.7±2.0	30.1±2.0
3.44±0.01	27±2	2.78±0.01	10.9±0.7	14.4±1.0	36.9±2.3
4.59±0.01	33±3	3.03±0.01	11.1±0.7	7.9±0.8	40.8±3.0
5.73±0.01	37±3	3.38±0.01	11.0±0.7	8.3±0.9	41.6±2.9
6.88±0.01	51±2	2.94±0.01	9.8±0.3	7.7±0.8	40.0±2.5

Целевой продукт реакции, полученный на нанесенном на уголь палладиевом катализаторе в оптимальных условиях по растворителю, темпе-

ратуре, давлению водорода, содержанию активного металла, соотношению количеств катализатора и ДНН, содержал не менее 99% основного вещества. Однако, основным недостатком процесса была необходимость фильтрации реакционной массы и возвращение катализатора обратно в цикл. Механическое измельчение катализатора в ходе реакции приводило к дополнительным потерям катализатора за счет его уноса из реактора.

В качестве носителя вместо угля было предложено использование гранул из оксида алюминия. Сводные данные, иллюстрирующие активность катализаторов на различных носителях, приведены в табл. 5.

Анализ данных табл. 5 показывает, что катализатор, содержащий 4% палладия на гранулированном оксиде алюминия, по активности в два раза превосходит традиционный катализатор Pd/C. Следует подчеркнуть, что и в случае использования выше представленных образцов катализатора не решается проблема с его измельчением и с безвозвратной потерей дорогостоящего палладия.

Таблица 5

Каталитическая активность (А) нанесенных палладиевых катализаторов

Table 5. The catalytic activity (A) of palladium supported catalysts

Краткая характеристика носителя	Концентрация Pd, %	A, см ³ H ₂ /мин·г _{кат}
Уголь марки ОУА, R _{частиц} 80–120 мкм	3	92 ± 2.0
Уголь марки АГ-5, R _{частиц} 80–120 мкм	3	88 ± 2.0
Уголь марки УАМ, R _{частиц} 80–120 мкм	3	137 ± 4.0
Уголь марки УАФ, R _{частиц} 80–120 мкм	3	117 ± 3.0
Цеолит марки ZSM-5, R _{частиц} 80–120 мкм	2	129 ± 4.0
Цеолит марки ZSM-5, R _{частиц} 80–120 мкм	3	169 ± 5.0
Al ₂ O ₃ , пористость 0.85÷0.97	4	149 ± 5.0
α-Al ₂ O ₃ , пористость 0.85–0.97	4	134 ± 4.0
γ-Al ₂ O ₃ , пористость 0.85–0.97	4	140 ± 5.0
Al ₂ O ₃ для хроматографии	4	241 ± 8.0

Решение данной проблемы возможно при переходе от традиционных каталитических систем к использованию блочных сотовых и высокопористых ячеистых катализаторов, которые в равной степени могут быть использованы для проведения гидрогенизационных процессов как в газовой, так и в жидкой фазе.

Для проведения гидрогенизации ДНН были использованы образцы ВПЯК, содержащие палладий или никель в качестве активного металла. Содержание нанесенного никеля варьировали от 9 до 16,5%. Было показано, что с ростом содержания никеля до 10.9–13.8% скорость поглощения водорода возрастала, дальнейшее повышение содержания Ni до 16.5% практически не влияло на скорость реакции. Кроме того, отмечалось осыпание никеля с подложки при повышении его содержания более 16.5%. В качестве оптимального количества никеля следует считать образцы с его содержанием 10.5–12%. Наилучшие показатели с нанесенным палладием отвечали образцам с содержанием активного металла около 3% [8, 9].

Таким образом, проведенные исследования кинетики гидрогенизации ДНН на нанесенных катализаторах позволяют в качестве оптимальных условий проведения реакции рекомендовать следующие: температура 393–413 К, давление водорода 0,6–1,0 МПа, нагрузка на катализатор до 0,24–0,36 г_{ДНН}/г_{кат}·ч при проведении реакции в автоклаве и до 0,8 г_{ДНН}/г_{кат}·ч в аппарате типа «качалка», в качестве катализаторов никель или палладий, нанесенные на высокопористые материалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьев В.Б. Мировая химическая промышленность. [www.perspectivy.info / cykimena / ekdom / minovajapromy-shlennost](http://www.perspectivy.info/cykimena/ekdom/minovajapromy-shlennost). 2011-05-04. [htm.](http://www.perspectivy.info/cykimena/ekdom/minovajapromy-shlennost);
Kondratiev V.B. Word Chemistry Industry. [www.perspectivy.info / cykimena / ekdom / minovajapromy-shlennost](http://www.perspectivy.info/cykimena/ekdom/minovajapromy-shlennost). 2011-05-04. [htm.](http://www.perspectivy.info/cykimena/ekdom/minovajapromy-shlennost)
2. Чоркендорф И. Наймантсведрайт Р. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Интеллект. 2010. 504 с.;
Chorkendorf I., Naimantsvedrait P. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics / WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim. 2007. 495 p.
3. Козлов А.И., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Кузнецов Л.А., Меркин А.А., Комаров А.А. // Усп. в химии и хим. промышл. 2008. Т. 82. № 2. С. 45-49;
Kozlov A.I., Grunskiy V.N., Bepalov A.V., Kuznetsov L.A., Merkin A.A., Komarov A.A. // Uspekhi Khimii i Khim. Promysh. 2008. V. 82. N 2. P. 45-49 (in Russian).
4. Козлов А.И., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Кузнецов Л.А., Меркин А.А., Комаров А.А. // Усп. в химии и хим. промышл. 2008. Т. 82. № 2. С. 49-51;
Kozlov A.I., Grunskiy V.N., Bepalov A.V., Kuznetsov L.A., Merkin A.A., Komarov A.A. // Uspekhi Khimii i Khim. Promysh. 2008. V. 82. N 2. P. 49-51 (in Russian).
5. Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Arendarskiy D.A. // Kinet. Katal. 1998. V. 39. N 5. P. 648-653
6. Tsikoza L.T., Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A. // Kinet. Katal. 1998. V. 39. N 5. P. 653-656
7. Козлов А.И., Збарский В.Л., Ильин Л.С., Меркин А.А. // Хим. пром-ть. сегодня. 2005. № 3. С. 18-21;
Kozlov A.I., Zbarskiy V.L., Il'in L.S., Merkin A.A. // Khim. Promyshl. Segodnya. 2005. N 3. P. 18-21 (in Russian).

8. Барбов А.В., Меркин А.А., Улитин М.В., Прозоров Д.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 49-53;
Barbov A.V., Merkin A.A., Ulitin M.V., Prozorov D.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2013. V. 56. N 2. P. 49-53 (in Russian).
9. Козлов А.И. Збарский В.Л., Грунский В.Н., Батырев А.В., Комаров А.А., Меркин А.А. // Патент РФ № 2307120 С2. Бюлл. № 27. 27.08.2007;
Kozlov A.I., Zbarskiy V.L., Grunskiy V.N., Batyrev A.V., Komarov A.A., Merkin A.A. // RF Patent N 2307120 C2. Bull. N 27. 27.08.2007.

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
лаборатория адсорбционных процессов и гетерогенного катализа

УДК 544.252.4+532.64:541.64

Н.В. Саутина, А.О. Захарова, Э.М. Мифтахова, А.И. Биктимирова, Ю.Г. Галяметдинов

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРИ ВЫБОРЕ НЕПОЛЯРНОЙ ФАЗЫ МИКРОЭМУЛЬСИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОСМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)
e-mail: n.sautina@mail.ru, yugal2002@mail.ru

Исследованы коллоидно-химические свойства ряда косметических масел, используемых в производстве косметических средств: вязкость, плотность, поверхностное и межфазное натяжение на границе вода/масло, смачивание, растекаемость. Установлена зависимость растекаемости косметического масла от межфазного натяжения, а также смачивания полимеров исследуемыми маслами от полярности подложки.

Ключевые слова: косметические масла, растекаемость, поверхностное и межфазное натяжение, вязкость, плотность, смачивание

ВВЕДЕНИЕ

Микроэмульсии – это многокомпонентные системы, состоящие, как правило, из полярной (чаще всего водной) фазы, неполярной фазы, поверхностно-активного вещества (ПАВ) и со-ПАВ [1]. Их преимуществом является способность поставлять значительно большие объемы воды и лекарственных средств в кожу, чем поставляют другие традиционные виды трансдермального транспорта, такие как лосьоны или крема, благодаря усиленной солюбилизации капель [2, 3]. При этом выбор неполярной (масляной) фазы микроэмульсий является нетривиальной задачей, так как все масла и жиры, проникающие в роговой слой, могут нарушать структуру эпидермальных липидных пластов, прямо или косвенно. Некоторые масла не задерживаются в верхних слоях эпидермиса, а проникают вглубь, вызывая закупорку сальных желез и образование комедонов. Поэтому при выборе составляющих неполярной фазы следует опираться на ряд свойств, обуславливающих

их поведение при нанесении на кожу, а также влияние на коллоидную химию микроэмульсии и ее сенсорные характеристики. Такими свойствами масел являются: поверхностное натяжение, растекаемость, вязкость и полярность [4].

Известно, что косметическая ценность масел определяется как жирнокислотным составом триацилглицеринов масла, так и набором биологически активных компонентов, обеспечивающих дерматологическое, защитное, увлажняющее воздействие на кожу [5]. От правильного выбора неполярной фазы зависят не только потребительские, но и функциональные свойства продуктов. Однако существует ограниченное количество работ, посвященных изучению этой фазы микроэмульсий, а также коллоидно-химических свойств масел. В основном они представляют собой исследование свойств одного – двух масел [6-8]. Так в работе [6] исследуется влияние электролитов на стабильность наноэмульсий рапсовое масло/вода. Оценено влияние гидролизующих соединений, используемых в медицине и косметике на дзетта (ζ)

потенциал и размер частиц эмульсий с рапсовым маслом. Авторами [7] охарактеризованы несколько масел, такие как косторовое, миндальное, хлопковое, найдено влияние вязкости масел на стабильность микроэмульсионных систем. Мондуззи М. с соавторами [8] исследовали влияние длины цепи молекул неполярной фазы, в качестве которой использовался п-декан, п-додекан и п-тетрадекан, на образование микроэмульсий. Кроме того, иногда для образования микроэмульсий используется токсичный толуол [9], который не может быть использован в косметических и лекарственных средствах.

Целью данной работы является исследование коллоидно-химических свойств ряда масел, используемых в производстве эмульсионных косметических средств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны масла различной полярности, широко применяемые в качестве эмоленов в косметической и фармацевтической промышленности: вазелиновое масло (ОАО «Татхимфармпрепараты»), оливковое масло («Bunge» Италия), масло календулы, жожоба, зародышей пшеницы, шиповника, касторовое (ООО «Аспера Лтд»), моринги («Aromarti»).

Вязкость масел измерялась с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-3 (ГОСТ 1002 8-81), представляющего собой капилляр с расширением. Поверхностное натяжение измерялось методом отрыва кольца Дю-Нуи, плотность – пикнометрическим методом, межфазное натяжение на границе вода/масло – сталагмометрическим методом.

Абсолютная растекаемость определялась на поверхности тонких пленок желатина марки П-11 [10]. Желатин представляет собой животный протеин, получаемый путем гидролиза коллагена, находящегося в костях и коже животных. Он обладает прекрасной пленкообразующей способностью и широко применяется как биополимер и природный эмульгатор, а также в качестве модели кожной поверхности.

Тонкие пленки желатина получали на приборе Spin Coater Laurell WS-400-6NPP-LITE при скорости вращения 500 об./мин и времени процесса 2 мин.

Исследование смачивания полимеров маслами проводилось с помощью прибора для определения краевого угла Cruss Easy Drop. В качестве подложек использовались тонкие пленки желатина и политетрафторэтилен (ПТФЭ) в виде пластин из фторпласта -4 марки П (ТУ 95 2467-93).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что коллоидно-химические свойства масел определяют качество косметических средств [11]. Вязкость масла (μ) – влияет на вязкость эмульсий типа «вода-в-масле», играет ведущую роль в субъективном ощущении жирности. Вязкость масла в значительной степени определяет вязкость эмульсии. Однако, нет систематических данных о корреляции вязкостных свойств масел и композиций на их основе. В связи с этим, нами были получены значения динамической вязкости для исследуемых масел при 25 °С (таблица).

Таблица

Коллоидно-химические свойства косметических масел
Table. Colloid-chemical properties of cosmetic oils

Источник масла	Индекс полярности, мН/м	ρ , г/см ³	μ , мПа·с	γ , мН/м
Шиповник	5,1	0,95	49,53	26,8
Оливки	6,9	0,92	68,46	34,4
Зародыши пшеницы	8,3	0,92	56,63	34,0
Моринга	8,8	0,90	62,04	33,4
Календула	11,1	0,92	45,60	34,5
Клещевина обыкновенная (Касторовое масло)	13,7	0,96	620,8	36,9
Жожоба	20,8	0,86	31,87	31,8
Вазелиновая фракция нефти (вазелиновое масло)	43,7	0,85	136,4	35,2

Поверхностное натяжение (γ) – влияет на солнцезащитные свойства эмульсии типа «масло-в-воде», определяет липкость эмульсий. Высокое поверхностное натяжение и высокая вязкость масел могут увеличивать липкость крема, что нежелательно в производстве косметических средств. В связи с этим, при разработке эмульсионных систем необходимо иметь сведения о поверхностном натяжении неполярной фазы. Найденные данные по поверхностному натяжению масел на границе с воздухом, а также плотность масел (ρ) представлены в таблице.

Таким образом, с точки зрения липкости и плохой впитываемости крема, полученного на основе микроэмульсии, не следует применять вазелиновое и касторовое масло, в то время как наилучшим выбором будет использование масел жожоба, шиповника и календулы. Кроме того, эти масла имеют низкий уровень комедогенности, т.е. не закупоривают поры кожи.

Несмотря на то, что принято считать масляную фазу эмульсий неполярной, можно говорить об относительной полярности того или иного

масла в линейке масел. Величиной, по которой можно судить о полярности масел, является индекс полярности. Чем выше индекс полярности, тем полярность ниже. При этом полярность масляной фазы является одним из важнейших факторов, определяющих стабильность системы. Эмульсии на основе неполярных или сильно полярных масел менее стабильны [12].

Исходя из упомянутого выше, для получения устойчивых эмульсий оптимальным будет использовать в качестве неполярной фазы масло жожоба, касторовое и календулы. Из данных таблицы следует, что растительные масла более полярны по сравнению с синтетическими (вазелиновое масло наименее полярно).

Важным параметром, определяющим стабильность эмульсионных систем, является межфазное натяжение. В связи с этим для всех исследуемых масел было измерено межфазное натяжение на границе с водой и построена зависимость полученных величин от индекса полярности (рис. 1). Как видно из полученных данных, с увеличением полярности масел межфазное натяжение уменьшается. Следовательно, масла из природного сырья обладают меньшим межфазным натяжением, и как следствие большей поверхностной активностью на границе с водной фазой.

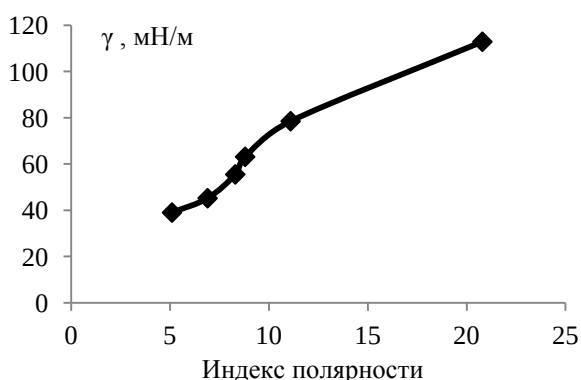


Рис. 1. Зависимость межфазного натяжения масел от индекса полярности

Fig. 1. The dependence of the interfacial tension on the oil polarity index

Одним из объективных методов оценки свойств микроэмульсий является определение скорости растекания или растекаемости. Растекаемость – площадь поверхности кожи, на которую распространяется вещество в течение 10 мин. По степени растекаемости масла делятся на сухие и легкие (хорошая растекаемость) и тяжелые (низкая растекаемость). В связи с этим, была определена абсолютная растекаемость выбранных масел по методике Roehl E.L., Brand H.M. на поверхности тонких пленок желатина [10].

Из представленных данных (рис. 2) видно, что с увеличением межфазного натяжения растекаемость масел уменьшается, что соответствует результатам, полученным в работе [13]. Зависимость носит нелинейный характер, в области небольших значений межфазного натяжения наблюдается резкое уменьшение относительной растекаемости и при значениях от 40 мН/м и более на графике наблюдается практически пологий участок.

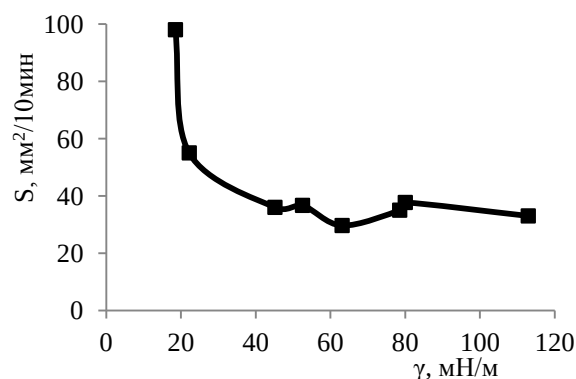


Рис. 2. Зависимость растекаемости масел от межфазного натяжения на границе вода/масло

Fig. 2. The dependence of oils spreading on the interfacial tension at the water/oil interface

Полимерные материалы широко используются в косметической промышленности в качестве матриц при микрокапсулировании, а также при изготовлении имплантатов различных частей человеческого тела в медицине. При этом происходит их непосредственный контакт с различными эмульсионными системами. Тем не менее, взаимодействие этих систем с полимерами изучено недостаточно. В связи с этим представляло интерес рассмотреть, каким образом взаимодействуют выбранные косметические масла с поверхностью полимеров. Известно, что на смачивание поверхности большое влияние оказывает полярность подложки. Поэтому для исследования смачивания были выбраны поверхности с различной полярностью. В качестве неполярной подложки использовали политетрафторэтилен (ПТФЭ), который в ряде публикаций в области исследования поверхностных явлений позиционируется как материал с наиболее низкоэнергетической поверхностью. Это связано с наличием фторсодержащих групп $-\text{CF}_2-$ в поверхностном слое этого полимера (полярная составляющая свободной поверхностной энергии близка к нулю). В качестве полярной подложки был выбран желатин. Результаты измерения угла смачивания представлены на рис. 3.

Из представленных данных видно, что все выбранные масла очень хорошо смачивают по-

лярную поверхность, вплоть до полного растекания. Следовательно, желатин может быть использован как материал для оболочки при микрокапсулировании эмульсий, содержащих косметические масла. На неполярной поверхности ПТФЭ косинус краевого угла смачивания ниже, что показывает зависимость смачивающей способности масел от полярности подложки.

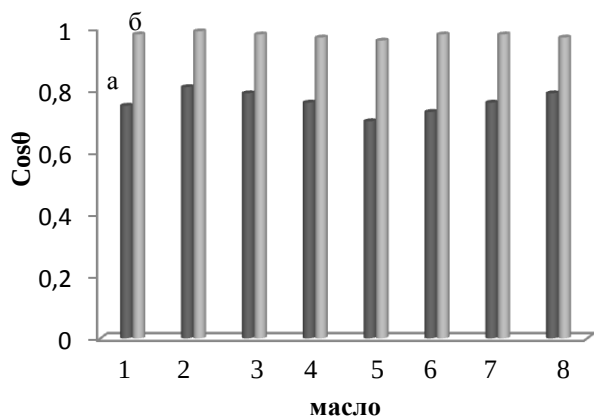


Рис. 3. Смачивание поверхности желатина (а) и ПТФЭ (б) маслами: 1 - оливковое масло, 2 – масло зародышей пшеницы, 3 – моринги, 4 – календулы, 5 – касторовое, 6 - шиповника, 7 - жожоба, 8 – вазелиновое

Fig. 3. Gelatin surface wetting (a) and PTFE (б) with oils: 1 - olive, 2 – wheat germ, 3 - horseradish tree, 4 – calendula, 5 – castor, 6 – hips, 7 – jojoba, 8 - vaseline

Таким образом, исследованы коллоидно-химические свойства некоторых косметических масел. Исходя из приведенных экспериментов, для получения стабильных микроэмульсий наиболее подходящими компонентами являются масла на основе жожоба и календулы, обладающие низким поверхностным и межфазным натяжением, хорошей смачивающей способностью и невысокой вязкостью.

Кафедра технологии косметических средств

ЛИТЕРАТУРА

1. Abdelkader M., Olivier D., Lerner D.A., Ghzaoui A.E., Ajovalasit A., Dorandeu C., Maurel J.C., Devoisselle J.M., Legrand P. // *Int. J. Pharm.* 2014. N 4. P. 324-334.
2. Derle D.V., Sagar B.S. // *Ind. J. Pharm. Sci.* 2006. V. 68. N 5. P. 622-625.
3. Орасмяз-Медер Т.Т., Глаголева Е.Н. // *Эксперимент. и клинич. дерматокосметология.* 2011. № 6. С. 42-49; Orasmae-Meder T.T., Glagoleva E.N // *Experimental and Clinical dermatocosmetology.* 2011. N 6. P. 42-49. (in Russian).
4. Ngai T., Auweter H., Holger B.S. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. N 23. P. 8171-8177.
5. Paradimitriou V., Sotiroidis T., Xenakis A. // *Langmuir.* 2007. V. 23. N 4. P. 2071-2077.
6. Moreira de Morais J., Henrique dos Santos O.D., Delicato T., Alves da Rocha-Filho P. // *J. Disp. Science Techn.* 2006. N 27. P. 1009-1014.
7. Akhtar N., Adnan Q., Ahmad M., Mehmood A., Farzana K. // *J. Chem. Pac.* 2009. N 2. P. 201-205.
8. Monduzzi M., Caboi F., Larche F., Olson U. // *Langmuir.* 1997. N 13. P. 2184-2190.
9. Потешнова М.В., Задымова Н.М. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2002. Т. 43. № 5. С. 306-310; Poteshnova M.V., Zadymova N.M. // *Vestn. Mosk. Univ. Ser.2. Khimiya.* 2002. V. 43. N 5. P. 306-310 (in Russian).
10. Roehl E.L., Brand H.M. // *SÖFW-Journal.* 1991. V. 117. N 4. P. 141-144.
11. Akhtar N., Adnan Q., Ahmad M. // *J. Chem. Soc. Pac.* 2009. V. 31. N 2.
12. Эрнандес Е.И., Марголина А.А., Петрухина А.О. *Липидный барьер кожи и косметические средства.* М.: ООО «Фирма КЛАВЕЛЬ». 2003. 340 с.; Hernandez E.I., Margolina A.A., Petrukhina A.O. *The lipid barrier of the skin and cosmetics.* M.: Firm Clavel. 2003. 340 p. (in Russian).
13. Кузовкова А.А., Махова Н.И., Ильюшенко Е.В., Чудинова Н.Н., Жилина О.В., Киенская К.И. // *Науч. ведомости. Серия Естеств. науки.* 2013. №3. С. 146-150; Kuzovkova A.A., Makhova N.I., Ilyushenko E.V., Chudinova N.N., Zhilina O.V., Kienskaya K.I. // *Nauchnye vedomosti. Ser. Estestvennye nauki.* 2013. N 3. P. 146-150 (in Russian).

А.В. Шарипова, Э.Р. Мурадасилова, Э.Р. Чукаева, К.Ю. Прочухан, Ю.А. Прочухан

СОВМЕСТИМОСТЬ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С МОДЕЛЯМИ ПЛАСТОВЫХ ВОД

(Башкирский государственный университет)

e-mail: prochukhanky@list.ru

Целью данной работы явилось тестирование совместимости анионных ПАВ с моделями пластовых вод (МПВ) «Западная Сибирь» и «Татарстан». В качестве испытуемых поверхностно-активных веществ были взяты анионные реагенты от ведущих мировых производителей, которые широко применяются при производстве косметических моющих средств, средств личной гигиены и нефтепромысловых реагентов, относящихся к категории химических соединений «Зеленая химия».

Ключевые слова: ПАВ, моющие и чистящие средства, совместимость, пластовая вода, минерализация, нефтедобыча

ВВЕДЕНИЕ

ПАВ благодаря своим уникальным свойствам и способности вызывать снижение поверхностного натяжения, находят широкое применение как моющие, смачивающие, эмульгирующие, диспергирующие и другие агенты. Поэтому ПАВ используются в производстве моющих и чистящих средств, косметических и фармацевтических препаратов, латексов, каучука, полимеров и др. [1]. Нефтедобывающая отрасль, где сурфактанты играют роль ингибиторов коррозии, вытесняющих агентов при добыче нефти, в процессах транспортировки и переработки нефти и др., не стала исключением. В последнее время анионные ПАВ все чаще применяются при разработке нефтяной залежи [2]. Данный вид соединений в водных растворах диссоциирует с образованием анионов (часто мицеллообразующих), обуславливающих поверхностную активность на границе раздела фаз. Среди них наибольшее значение имеют линейный алкилбензосульфат, сульфаты, сульфозфиры жирных кислот, соли карбоновых кислот и др. [3].

До недавнего времени основным сдерживающим фактором при использовании анионных ПАВ в нефтедобыче было образование малорастворимых солей данных соединений с катионами металлов, которыми изобилуют пластовые воды нефтяных месторождений [4, 5].

Целью данной работы явилось тестирование совместимости анионных ПАВ с моделями пластовых вод (МПВ) «Западная Сибирь» (минерализация 20г/л) и «Татарстан» (минерализация 190г/л). В качестве испытуемых поверхностно-активных веществ были взяты анионные реагенты от ведущих мировых производителей, которые широко применяются при производстве космети-

ческих моющих средств, средств личной гигиены и нефтепромысловых реагентов, относящихся к категории химических соединений «Зеленая химия». Исследованию были подвергнуты следующие реагенты: Surfonic L (Huntsman International LLC, Бельгия), Genapol 3970 (Clariant Produkte GmbH, Deutschland), Polystep A-18 (Stepan Company, USA), Bio-terge AS40/90 (Stepan Company, USA), Tainolin AES-70-2NC (Taiwan NJC Corp.), EMPICOL (Huntsman International LLC, Бельгия), Haposyl 30 (Haposyl, США), Berol 226 (Huntsman International LLC Бельгия), Heloxyl AP-30 (Mosselman GmbH, Deutschland), Plantacare 2000UP (BASF GmbH, Deutschland), Synperonic PE (Croda International Plc, UK).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тестирование ПАВ на совместимость с пластовой водой было проведено в диапазоне концентраций исследуемых реагентов от 0,2 до 1,0% мас.

Эксперименты по определению стойкости поверхностно-активных веществ к минеральной агрессии при комнатной температуре проводили по следующей методике: ПАВ растворяли в модельной воде (дистиллированная вода с добавкой расчетного количества NaCl и CaCl₂) с минерализацией 20 (МПВ «Западная Сибирь») и 190 (МПВ «Татарстан») г/л в концентрациях 0,2; 0,5; 1,0% и проверяли на термодеструкцию при температуре 100 °С в течение 24 ч. При выпадении осадка или помутнении раствора («высаливание»), результат считался отрицательным, если же раствор оставался прозрачным – положительным. Воспроизводимость результатов проверялась трижды. При неоднозначных результатах – 5 раз. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

Таблица 1
Совместимость ПАВ с МПВ «Татарстан» и «Западная Сибирь»

Table 1. Compatibility of surfactants with mineral deposit water “Tatarstan” and “Zapadnaya Sibir”

Совместимость ПАВ с МПВ	МПВ «Татарстан»			МПВ «Западная Сибирь»		
	Конц. ПАВ, % масс.			Конц. ПАВ, % масс.		
	0,2	0,5	1,0	0,2	0,5	1,0
Surfonic L	+	+	+	+	+	+
Genapol 3970	-	-	-	-	-	-
Polystep A-18	+	-	-	+	+	+
Bioterger AS40/90	-	-	-	+	+	+
Tainolin AES-70-2NC	+	+	+	+	+	+
Empicol	-	-	-	-	-	-
Hamposyl 30	-	-	-	-	-	-
Berol 226	+	+	+	+	+	+
Heloxyl AP-30	-	-	-	+	+	+
Plantacare 2000UP	-	-	-	+	+	+
Synperonic PE	-	-	-	-	-	-

Примечания: «+» - стабильный раствор, «-» - высаливание
Note: «+» - stable solution, «-» - salting-out

Из результатов таблицы видно, что ПАВ: Genapol 3970, Hamposyl 30 и Empicol не совместимы ни с одной из моделей минеральных вод.

Следовательно, ПАВ, не прошедшие данный тест, не могут быть использованы в процессах интенсификации в условиях «Западной Сибири». Полностью совместимы с МПВ: Surfonic L, Tainolin AES-70-2NC, Berol 226. На практике хорошо известно, что если ПАВ не совмещается с МПВ, то возможно подобрать экранирующие добавки, которые могли бы сохранить полезные свойства ПАВ в условиях сильной минерализации (190 г/л). В качестве таких добавок нами были взяты: оксиэтилендифосфоновая кислота 98% (ОЭДФ), 4-натриевая соль ОЭДФ, Трилон В (динатриевая соль), лимонная кислота. Были получены следующие результаты, которые представлены в табл. 2. В ходе выполнения работы на МПВ «Западная Сибирь» во многих случаях положительно себя проявил ПАВ – Empicol (рис. 1), в то время как ПАВ: Genapol 3970 и Hamposyl 30 показали плохую совместимость и высаливались. В основном это был густой творожистый осадок по всему объему пробирки или расслоение на две фазы, где нижняя была в виде кристаллического осадка (рис. 2, 3).

Результаты проведенных опытов по влиянию добавок против высаливания на стабильность ПАВ показаны в табл. 2.



Рис. 1. Empicol + МПВ «Западная Сибирь»
Fig. 1. Empicol + mineral deposit water “Zapadnaya Sibir”



Рис. 2. Hamposyl 30 + МПВ «Западная Сибирь»
Fig. 2. Hamposyl 30 + mineral deposit water “Zapadnaya Sibir”



Рис. 3. Genapol 3970 (LA-450)+МПВ «Западная Сибирь»
Fig. 3. Genapol 3970 (LA-450)+ mineral deposit water “Zapadnaya Sibir”

Таблица 2
Совместимость ПАВ с добавками
Table 1. Compatibility of surfactants with additives

Наименование ПАВ	[ПАВ], % мас.		
Совместимость ПАВ с МПВ «Западная Сибирь» с добавкой	0,2	0,5	1,0
<i>а) Лимонная кислота, 1%</i>			
Genapol 3970	-	-	-
Empicol	+	+	+
Hamposyl 30	-	-	-
<i>б) Лимонная кислота, 2%</i>			
Genapol 3970	-	-	-
Empicol	+	+	+
Hamposyl 30	-	-	-
<i>в) ОЭДФ, 1%</i>			
Genapol 3970	-	-	-
Empicol	+	+	+
Hamposyl 30	-	-	-
<i>г) ОЭДФ, 2%</i>			
Genapol 3970	-	-	-
Empicol	+	+	+
Hamposyl 30	-	-	-

д) ЭДТА-2Na, 1%			
Genapol 3970	-	-	-
Empicol	+	+	+
Hamposyl 30	-	-	+
е) ЭДТА-2Na, 2%			
Genapol 3970	-	-	-
Empicol	+	+	+
Hamposyl 30	-	-	-
ж) HEDP4Na, 1%			
Genapol 3970	-	-	-
Empicol	-	-	-
Hamposyl 30	-	-	-
з) HEDP4Na, 2%			
Genapol 3970	-	-	-
Empicol	-	-	-
Hamposyl 30	-	-	-

ВЫВОД

Таким образом, изучена совместимость ПАВ с моделями пластовых вод «Западная Сибирь» и «Татарстан» и показано, что Surfonic L, Polystep A-18, Bioterge AS40/90, Tainolin AES-70-2NC, Berol 226, алкиламинодипропионат натрия, Plantacare 2000UP, Synperonic PE – совместимы с МПВ, а ПАВ: Genapol 3970, Empicol и Hamposyl 30 дали отрицательный результат. Таким образом, использование этих ПАВ в процессах добычи нефти не представляется возможным.

Было изучено влияние специальных добавок против высаливания при высокой минерализации,

таких как: оксиэтилендифосфоновая кислота 98% (ОЭДФ), 4-натриевая соль ОЭДФ, Трилон В (динатриевая соль) и лимонная кислота, и показано, что ПАВ Empicol показывает высокую стабильность в пластовых водах.

Из всех изученных ПАВ в процессе тестирования стабильность к МПВ показали: Surfonic L, Tainolin AES-70-2NC, Berol 226, а реагенты Genapol 3970 и Hamposyl 30 не пригодны даже с использованием широко распространенных добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Абрамзон А.А.** Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. Л.: Химия. 1981. 115 с.; **Abramson A.A.** Surfactants: properties and applications. L.: Khimiya. 1981. 115 p. (in Russian).
2. **Плетнев М.Ю.** Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия. 1990. 272 с.; **Pletnev M.Yu.** Cosmetics and hygienic detergents. M.: Khimiya. 1990. 272 p. (in Russian).
3. **Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М.** Поверхностно-активные вещества и их роль. 1979. 376 с.; **Abramson A.A., Bocharov V.V., Gaevoy G.M.** Surface-active substances and their role. 1979. 376 p. (in Russian).
4. **Жогло Ф.А.** Жирсахара. Получение, свойства, применение. М.: Медицина. 1975. 112 с.; **Zhoglo F.A.** Fat-sugars. Production, properties, application. M.: Meditsina. 1975. 112 p. (in Russian).
5. **Абдулин Ф.С.** Добыча нефти и газа. М.: Недра. 1983. 256 с.; **Abduln F.C.** Oil and gas production. M.: Nedra. 1983. 256 p. (in Russian).

А.Б. Капранова, И.И. Верлока, М.Н. Бакин

О СПОСОБАХ ОЦЕНКИ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ СМЕСИТЕЛЬНОГО БАРАБАНА СО ЩЕТОЧНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: kap@yars.free.net, compvii@rambler.ru, bmn-town@yandex.ru

Предложены способы расчета производительности смесительного барабана со щеточными элементами, имеющими однонаправленную спиральную винтовую навивку на его цилиндрической поверхности, при получении смеси твердых дисперсных сред на подвижной горизонтальной ленте.

Ключевые слова: сыпучий материал, смешивание, смесительный барабан, щеточные элементы (била), производительность, время смешивания

Оценка производительности смесительных устройств для соответствующего оборудования специального назначения обычно является необходимым этапом формирования его инженерной методики расчета. Проектирование механического смесителя со щеточными элементами актуально для случаев получения смесей из увлажненных или склонных к слипанию и агломерированию сыпучих компонентов, в том числе при их порционном смешивании. Рассмотрим способы расчета производительности установленного над подвижной горизонтальной лентой смесительного барабана со щеточными элементами, имеющими однонаправленную винтовую навивку на его цилиндрической поверхности (рис. 1).

На схеме входа сыпучих слоев 1 для компонентов «1» и «2» в зазор между указанным барабаном 3 и лентой 2 изображены деформации щеточных элементов (бил) 5 и их проекции 4, показанные для различных сечений барабана 3, перпендикулярных оси его вращения, при захвате частиц смешиваемых материалов.

После выхода на деформированных билах из барабанно-ленточного зазора компоненты ($i = 1, 2$) получаемой смеси срыгаются со щеточных элементов и образуют разреженные потоки. Порционное смешивание сыпучих сред с их последовательной постепенной подачей в виде слоев высотой $h_{L\tau}$ на каждом τ этапе ($\tau = 1, \dots, n_\tau$) при фиксированных объемных долях $k_{Li}^{(\tau)}$ в предварительной смеси можно осуществить с помощью установки над подвижной лентой τ смесительных барабанов, вращающихся с угловой скоростью ω_τ . Считается, что остальные конструктивные (радиус r_b и длина L_b барабана, длина бил l_b , расстояние между билами h_{pb} , их радиус r_{sb}) и режимные (шаг h_s и угол φ_H однонаправленной винтовой навивки бил, высота для барабанно-ленточного зазора h_0 , скорость ленты v_L) параметры устройства (рис. 1) одинаковы для каждого τ этапа смешивания. До-

полнительно введем обобщенные параметры изучаемого процесса: характеристику относительной деформации щеточных элементов $\Delta = l_b/h_0$ и фрикционный показатель $f_{Lb}^{(\tau)} = \omega_\tau(r_b + h_0)/v_L$. Рассмотрим несколько способов расчета искомой производительности смесительного барабана на этапе τ .

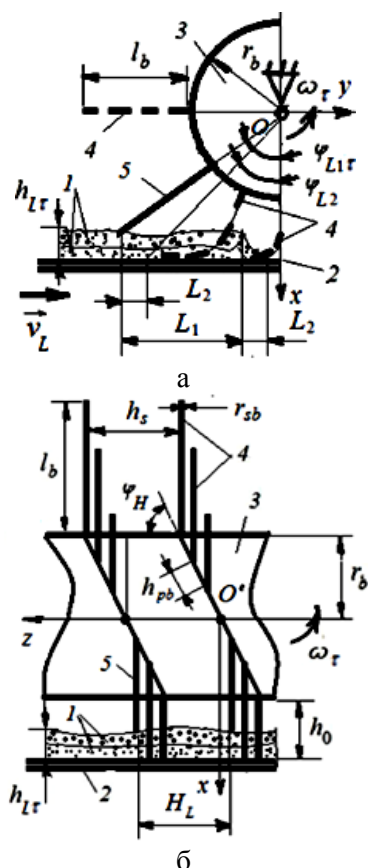


Рис. 1. Схема входа сыпучих слоев в барабанно-ленточный зазор в ортогональных проекциях: а) главный вид; б) вид сбоку; 1 – сыпучие слои, 2 – лента, 3 – барабан, 4 – проекции щеточных элементов (бил) на плоскость движения одного била; 5 – била

Fig. 1. The scheme of input of bulk layers to drum-belt gap in orthogonal projections a - general view, б - side view: 1 – bulk layers, 2 – belt, 3 – drum, 4 – projection of brush elements on the plane of movement of one element; 5 – brush elements

Первым способом производительность τ -барабана $Q_{b1}^{(\tau)}$ можно рассчитать как произведение объема слоев двух компонентов $V_{L\tau}$, захватываемого барабаном 3 с ленты 2 за один оборот, и времени смешивания частиц этих материалов $\tau_m^{(\tau)}$ после ударного взаимодействия с билами. Указанное время смешивания вычисляется на основе стохастического подхода [1] в модели движения частиц сыпучих компонентов в разреженных потоках при срыве со щеточных элементов смесительного барабана [2].

$$\tau_m^{(\tau)} = \frac{\Delta r_s}{\max_{i=1,2} v_{r\theta ij}^{(\tau)} - \min_{j=1} v_{r\theta ij}^{(\tau)}}, \quad (1)$$

где в полярной системе координат $\Delta r_s = r_s(\theta_{nb}) - r_s(\theta_1)$ – длина дуги вдоль спиральной кривой $r_s(\theta)$, которую описывают концы деформированных бил; $v_{r\theta ij}^{(\tau)}$ – скорость частицы i -го компонента при срыве с j -го била ($j=1, \dots, n_b$) на этапе τ .

Площадь сечения слоя, отсекаемого гибким элементом 5 (рис. 1а), определяется произведением $h_{L\tau}(L_1-L_2)$, тогда с учетом числа деформируемых бил n_b при повороте барабана 3 на угол $\pi/4$.

$$V_{L\tau} = L_b h_s^{-1} \{ (2\pi f_{Lb}^{(\tau)} - \{4l_b^2 [1 - \cos(\varphi_{L1\tau} - \varphi_{L2})] - h_{L\tau}^2 \}^{1/2}) h_{L\tau} H_L - 4\pi(n_b - 1)r_{sb}^2 l_b \}, \quad (2)$$

где обозначено согласно рис. 1: $H_L = h_s - (n_b - 1)h_{pb} \cos \varphi_H + 2n_b r_{sb}$; $\varphi_{L1\tau} = \arccos[(r_b + h_0 - h_{L\tau})/l_b]$; $\varphi_{L2} = \arccos[(r_b + h_0)/l_b]$.

Вторым способом общий объем смешиваемых компонентов $V_{L0}^{(\tau)}$ для τ -этапа изучаемого процесса определяется суммой объема $V_{L1} = V_{L1}^{(1)} = m_1/\rho_{T1}$ материала «1» и объема компонента «2» – $V_{L2}^{(\tau)}$ в зависимости от объемной доли очередной его порции $k_{L2}^{(\tau)}$, добавляемой или в среду «1» с меньшей массовой долей в готовом продукте, или в смесь компонентов «1» и «2» на промежуточном этапе указанной технологической операции. Очевидно, что после внесения последней порции материала «2» общий объем компонентов равен $V_{L0}^{(n)} = V_{L1} + V_{L2}^{(n)} = m_1/\rho_{T1} + n_v m_{2\min}/\rho_{T2}$ при соотношении объемов компонентов в готовой смеси $V_{L1}:V_{L2} = 1:n_v$, где m_1 и $m_{2\min}$ – массы смешиваемых порций первого и второго сыпучих материалов на первом этапе процесса смешивания; ρ_{Ti} – истинные плотности вещества i -го материала. Тогда с учетом (1) значение производительности τ -барабана $Q_{b2}^{(\tau)}$ [м³/с] равно:

$$Q_{b2}^{(\tau)} = \omega_\tau V_{L1}^{(1)} (1 + k_{L2}^{(\tau)}) \times \frac{[r_s(\theta_{nb}) - r_s(\theta_1)] \cos \beta_1 \cos \beta_{nb}}{[r_s(\theta_{nb}) \cos \beta_1 - r_s(\theta_1) \cos \beta_{nb}]}, \quad (3)$$

где значения углов β_1 , β_{nb} определяются выражением $\beta_j = \arctg\{2h_s L_b^{-1} (l_b - h_0) [r_b + h_0 + (l_b - h_0)(1 - 2h_s L_b^{-1} \theta_j)]^{-1}\}$

и соответствуют углам наклона окружной скорости $v_{\theta ij}^{(\tau)}$ частицы i -го компонента к направлению скорости $v_{r\theta ij}^{(\tau)}$ в поперечной плоскости движения рассеянных потоков компонентов при различных значениях номера гибкого элемента ($j=1$ и $j=n_b$).

Третьим (упрощенным) способом может служить оценочный расчет производительности смесительного барабана в предположении радиального расположения щеточных элементов согласно выражению

$$Q_{b3}^{(\tau)} = h_0 \alpha_0 k_b \omega_\tau f_{Lb}^{(\tau)} [(r_b + l_b) \times (r_b + h_0)^{-1} - 2^{-1} c \alpha_0 \omega^2 (r_b + h_0)], \quad (4)$$

где α_0 – угол между радиальными билами, c и k_b – константы, учитывающие площадь сечения бил в поперечной плоскости их вращения.

Приведенные формулы (1)–(4) могут быть использованы при формировании соответствующей инженерной методики для расчета пределов изменения основных конструктивно-режимных параметров, обеспечивающих наиболее эффективный режим порционного смешивания сыпучих материалов. В качестве примера проиллюстрируем применение выражения (3) для случая получения двухкомпонентной смеси из манной крупы ГОСТ 7022-97 ($i=1$) и природного песка ГОСТ 8736-93 ($i=2$) (рис. 2, 3) при работе трех последовательно установленных смесительных барабанов с неравномерным шагом дозирования при условии $m_1 = m_{2\min}$. Значения основных параметров процесса: $r_b = 3,0 \cdot 10^{-2}$ м; $L_b = 1,85 \cdot 10^{-1}$ м; $l_b = 4,5 \cdot 10^{-2}$ м; $h_s = 1,6 \cdot 10^{-2}$ м; $h_0 = 3,0 \cdot 10^{-2}$ м.

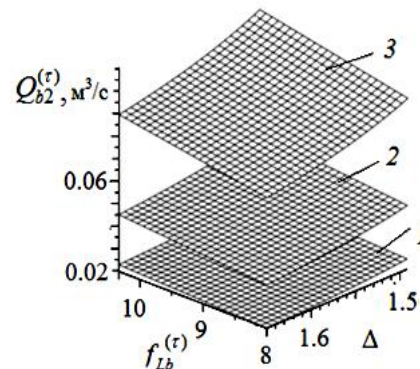


Рис. 2. Зависимость $Q_{b2}^{(\tau)}(f_{Lb}^{(\tau)}, \Delta)$ для смеси манной крупы (ГОСТ 7022-97) ($i=1$) и природного песка (ГОСТ 8736-93)

($i=2$): 1 – $\tau=1$; $k_{L1}^{(1)}=1$; $k_{L2}^{(1)}=1,75$; 2 – $\tau=2$; $k_{L1}^{(1)}=1$; $k_{L2}^{(1)}+k_{L2}^{(2)}=4,5$; 3 – $\tau=3$; $k_{L1}^{(1)}=1$; $k_{L2}^{(1)}+k_{L2}^{(2)}+k_{L2}^{(3)}=10$
Fig. 2. The dependence of $Q_{b2}^{(\tau)}(f_{Lb}^{(\tau)}, \Delta)$ for the mixture of semolina (GOST 7022-97) ($i=1$) and natural sand (GOST 8736-93) ($i=2$): 1 – $\tau=1$; $k_{L1}^{(1)}=1$; $k_{L2}^{(1)}=1,75$; 2 – $\tau=2$; $k_{L1}^{(1)}=1$; $k_{L2}^{(1)}+k_{L2}^{(2)}=4,5$; 3 – $\tau=3$; $k_{L1}^{(1)}=1$; $k_{L2}^{(1)}+k_{L2}^{(2)}+k_{L2}^{(3)}=10$

Рост значений функции $Q_{b2}^{(\tau)}(f_{Lb}^{(\tau)}, \Delta)$ наблюдается на каждом τ этапе с уменьшением параметра Δ и увеличением $f_{Lb}^{(\tau)}$ (поверхности 1-3, рис. 2). Более выражено такой характер поведения

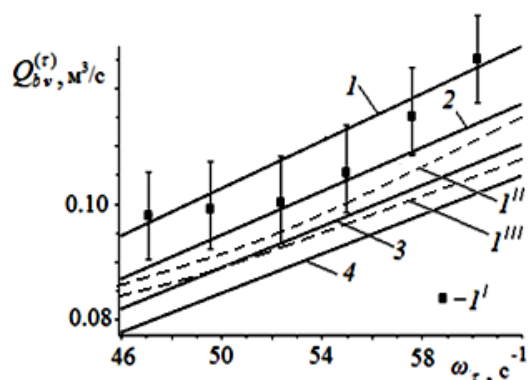


Рис. 3. Зависимости $Q_{bv}^{(r)}(\omega_\tau)$, $v=1, 2, 3$ для смеси манной крупы (ГОСТ 7022-97) ($i=1$) и природного песка (ГОСТ 8736-93) ($i=2$): $\tau=3$; $k_{L2}^{(1)}+k_{L2}^{(2)}+k_{L2}^{(2)}=10$; 1-4 – $Q_{b2}^{(r)}(\omega_\tau)$; 1'' – $Q_{b1}^{(r)}(\omega_\tau)$; 1''' – $Q_{b3}^{(r)}(\omega_\tau)$; 1, 1', 1'', 1''' – $\Delta=1,5$; 2 – $\Delta=1,55$; 3 – $\Delta=1,6$; 4 – $\Delta=1,65$; теория: сплошные линии (1-4) и пунктирные линии (1'', 1'''); опытные данные: точки (1')

Fig. 3. Dependences of $Q_{bv}^{(r)}(\omega_\tau)$, $v=1, 2, 3$ for the mixture of semolina (ГОСТ 7022-97) ($i=1$) and natural sand (ГОСТ 8736-93) ($i=2$): $\tau=3$; $k_{L2}^{(1)}+k_{L2}^{(2)}+k_{L2}^{(2)}=10$; 1-4 – $Q_{b2}^{(r)}(\omega_\tau)$; 1'' – $Q_{b1}^{(r)}(\omega_\tau)$; 1''' – $Q_{b3}^{(r)}(\omega_\tau)$; 1, 1', 1'', 1''' – $\Delta=1,5$; 2 – $\Delta=1,55$; 3 – $\Delta=1,6$; 4 – $\Delta=1,65$; the theory-solid lines (1-4) and the dotted lines (1'', 1'''); experimental data-points (1')

$Q_{b2}^{(r)}(f_{Lb}^{(r)}, \Delta)$ проявляется после третьей стадии смешивания компонентов – возрастание Δ в 1,1 раза приводит к плавному спаду производительности в 1,2 раза (поверхность 3, рис. 2), а рост ω_τ в 1,3 раза – к почти линейному подъему значений $Q_{b2}^{(r)}$ в 1,26 раза (кр. 1, рис. 3). Сравнение расчетных и экспериментальных результатов для функ-

ции $Q_{b2}^{(r)}(\omega_\tau, \Delta)$ показало их удовлетворительное согласие с относительной ошибкой (9-12)% (кр. 1, опытные точки 1', рис. 3). При этом теоретическая кривая 1 лежит несколько выше опытных значений, что объясняется пренебрежением вторичными столкновениями между частицами в предложенной модели [2]. Применение описанных выше способов 1 и 3 для оценки производительности в виде зависимостей $Q_{b1}^{(r)}$ и $Q_{b3}^{(r)}$ с помощью формул (1) и (4) приводит к несколько заниженным значениям данного показателя (пунктиры 1'' и 1''') в сравнении с результатами 1 и 1'. Однако кривые 1'' и 1''' имеют выраженный изгиб, характерный для опытных результатов 1'.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части (проект № 626, № госрегистрации 01201460402).

ЛИТЕРАТУРА

- Капанова А.Б., Бакин М.Н., Лебедев А.Е., Зайцев А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 83-86;
Kapranova A.B., Bakin M.N., Lebedev A.E., Zaitsev A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 6. P. 83-86 (in Russian).
- Капанова А.Б., Бакин М.Н., Верлока И.И., Зайцев А.И. // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. 2015. Т. 21. Вып. 1. С. 97-104;
Kapranova A.B., Bakin M.N., Verloka I.I., Zaitsev A.I. // Vestnik Tambov Gos. Tekh. Un-ta. 2015. V. 21. N 1. P. 97-104 (in Russian).

Р. Войтович*, А. А. Липин**, А. Г. Липин**

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ СМЕСИТЕЛЯ
С ЭКСЦЕНТРИЧЕСКИ РАСПОЛОЖЕННОЙ МЕШАЛКОЙ

(*Institute of Thermal and Process Engineering, Cracow University of Technology,

**Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: rwojtowi@pk.edu.pl

Представлены результаты математического моделирования гидродинамики в емкостном аппарате без перегородок с эксцентрически расположенной турбинной мешалкой. Исследовалось влияние расстояния от оси мешалки до оси аппарата (эксцентриситетности) на структуру потоков жидкости в аппарате. С применением CFD-пакета Fluent определены структура потоков, вихреобразование, параметры турбулентности, а также критерий мощности.

Ключевые слова: математическое моделирование, перемешивание, емкостной аппарат, турбинная мешалка, турбулентность, эксцентриситетность мешалки

ВВЕДЕНИЕ

Аппараты с механическими перемешивающими устройствами широко используются в промышленности для приготовления гетерофазных систем [1, 2]. Правильный выбор типа мешалки, ее оптимальной геометрии играет решающую роль на стадии проектирования, т.к. напрямую влияет на ход процесса и энергопотребление аппарата.

В промышленности распространены емкостные аппараты с перегородками и симметрично расположенной мешалкой. Перегородки устанавливаются для уменьшения воронкообразования, однако они могут способствовать появлению пены. Альтернативой аппаратам с перегородками служат емкостные смесители с несимметрично расположенной мешалкой.

Влияние эксцентричного расположения перемешивающего устройства на производительность смесительного аппарата являлось предметом ряда исследований. Например, авторами работ [3-8] изучалось влияние расположения мешалки на время перемешивания, потребляемую мощность и образование дисперсии. Для этого использовались в основном турбинные мешалки с наклонными лопастями. Однако исследователями уделялось мало внимания изучению влияния эксцентричного расположения мешалки на структуру потоков, генерируемую в аппарате. Только несколько авторов представили предварительные и неполные результаты таких исследований [7, 8].

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Схема смесителя, используемого при моделировании, представлена на рис. 1. Он представляет собой цилиндрическую емкость внутренним диаметром $D = 0,286$ м с плоским дном, не

имеющую перегородок. Внутри емкости установлена одиночная турбинная мешалка с открытыми лопастями (турбинная мешалка Раштона). Диаметр мешалки принимался равным $d = D/3$, расстояние от рабочего колеса мешалки до дна аппарата: $h = d$. Мешалка работает со скоростью $n = 300$ об/мин в области развитого турбулентного движения ($Re_m \approx 4,5 \cdot 10^4$).

В качестве перемешиваемой среды использовалась дистиллированная вода с температурой 20°C . Уровень жидкости принимался равным диаметру емкости $H = D$. Мешалка располагалась в трех позициях: на оси смесителя ($e = 0$), на расстоянии $e = 0,25R$ и $e = 0,5R$ от оси аппарата, где R – радиус емкости.

Определение поля скоростей в смесителе выполнялось с помощью математического моделирования. В качестве препроцессора для создания геометрической модели, расчетной сетки, граничных условий использовался популярный генератор GAMBIT 2.4. Использовалась неравномерная расчетная сетка, состоящая из приблизительно $7,5 \cdot 10^5$ четырехгранных ячеек. Уравнения модели решались в пакете FLUENT 6.3.26 с помощью метода конечных объемов. Движение рабочего колеса мешалки было смоделировано методом MRF (multiple reference frames). Для математического описания турбулентного движения потока жидкости в процессе перемешивания стандартные уравнения Навье-Стокса были усреднены с использованием подхода усреднения Рейнольдса [9]. Для замыкания системы уравнений добавлялись два уравнения, описывающие модель турбулентности. Применялась Realizable k-ε модель турбулентности [10] со стандартными граничными условиями. Расчеты проводились до степени точности 10^{-5} .

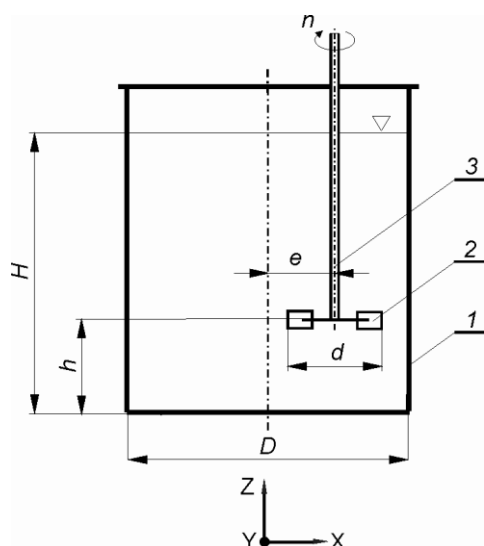


Рис. 1. Смеситель с эксцентрично расположенной мешалкой:
1 – цилиндрическая емкость, 2 – мешалка, 3 – вал мешалки
Fig. 1. Mixer with an eccentrically positioned impeller: 1 – cylindrical tank, 2 – impeller, 3 – shaft

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены векторные графики для двух исследуемых смесителей. Как известно [9], когда мешалка расположена по центру аппарата ($e = 0$), линии тока симметричны и направлены радиально к стенкам аппарата. Наиболее интенсивное течение наблюдается на уровне рабочего колеса мешалки в виде двух независимых циркуляций над и под рабочим колесом мешалки. Как видно из рис. 2 незначительное смещение мешалки в сторону стенки аппарата ($e = 0,25R$) вызывает изменение структуры потоков. Они становятся несимметричными, и основной поток отклоняется на дно. Циркуляционные вихри деформируются. Для большего смещения мешалки ($e = 0,5R$) за рабочим колесом образуется большой вихрь, а в зазоре между рабочим колесом и стенкой смесителя – маленький.

Интересные наблюдения сделаны при анализе свободной поверхности жидкости. Как показано на рис. 2 (в, г), смещение мешалки приводит к образованию дополнительных крупномасштабных вихрей, которые имеют форму окружности ($e = 0,25R$) или эллипса ($e = 0,5R$), и расположенных напротив мешалки.

Для точного и полного анализа этого явления был использован Q-критерий [11]. Эта величина является инвариантом тензора градиента скорости и при визуализации поля течения применяется для выделения областей, где вихрь доминирует над вязким сдвигом. Он определяется по формуле:

$$Q = \frac{1}{2} [\Omega_{ij} \Omega_{ij} - S_{ij} S_{ij}] > 0 \quad (1)$$

где: Ω_{ij} – компоненты тензора завихренности, взятые по модулю; S_{ij} – компоненты тензора скоро-

стей деформаций, взятые по модулю. Они определяются следующим образом:

$$\Omega_{ij} = 0,5 \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

и

$$S_{ij} = 0,5 \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Q-критерий используется для определения местоположения вихрей в общем объеме аппарата с мешалкой. Примеры изоповерхностей Q-критерия, определенных для смесителя с турбинной мешалкой, представлены на рис. 3.

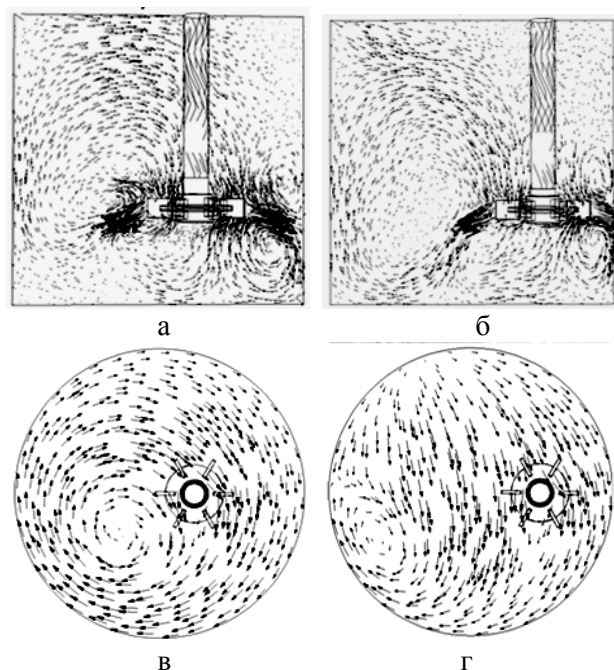


Рис. 2. Векторные графики потоков жидкости в аппарате с эксцентрично расположенной мешалкой Раштона: а, б – вертикальное сечение, в, г – горизонтальное сечение. а, в – $e = 0,25R$; б, г – $e = 0,5R$

Fig.2. Vector maps of liquid flows in a stirred device with an eccentrically positioned Rushton turbine: а, б – vertical cross-section; в, г – horizontal cross-section. а, в – $e = 0,25R$; б, г – $e = 0,5R$

Для эксцентрично расположенной мешалки крупномасштабный вихрь охватывает область от свободной поверхности жидкости до колеса мешалки (рис. 3). В областях, окружающих рабочее колесо, наблюдаются несимметричные вихри меньшего масштаба с нерегулярными вихревыми структурами, образующимися за лопастями.

В ходе математического эксперимента также был выполнен анализ влияния расположения рабочего колеса мешалки на турбулентность потока жидкости в смесителе. Сравнительный анализ был проведен для интенсивности турбулентности. Она определяется как отношение вели-

чины средних квадратичных отклонений проекций пульсационной скорости жидкости к окружной скорости рабочего колеса мешалки ($u_{ip} = \pi dn$):

$$I = \frac{\sqrt{\frac{2}{3}k}}{u_{ip}}, \quad (2)$$

где k – кинетическая энергия турбулентности, ($\text{м}^2/\text{с}^2$).

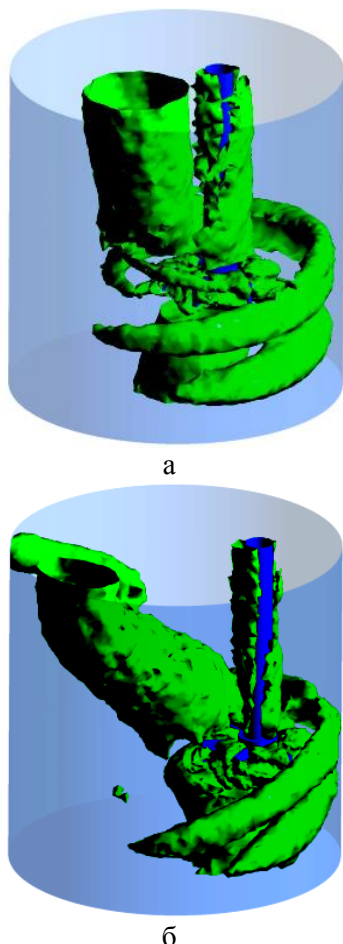


Рис. 3. Изоповерхности Q-критерия для смесителя с турбинной мешалкой: а – $e=0,25R$, б – $e=0,5R$ ($Q=15 \text{ с}^{-2}$)
Fig. 3. Iso-surfaces of Q-criterion formixer with Rushton turbine: а – $e=0,25R$, б – $e=0,5R$ ($Q=15 [\text{с}^{-2}]$)

Результаты моделирования представлены в табл. 1. Дополнительные расчеты показали, что максимальные значения интенсивности турбулентности наблюдаются в окрестностях лопастей мешалки независимо от ее расположения в смесителе. Эксцентричное расположение мешалки не существенно влияет на условия турбулентности в окрестностях мешалки, однако существенно изменяет структуру потоков в объеме аппарата в целом. Смещение мешалки разрушает симметричность потоков и сужает зону развитой турбулентности. Наибольшее смещение мешалки вызывает более интенсивное течение ближе к свободной поверхности жидкости (образование крупномасштабного вихря).

Таблица 1

Диапазон изменения интенсивности турбулентности I [%] для различных положений турбинной мешалки
Table 1. The range of turbulence intensity change I [%] for different positions of turbine stirrer

Смещение мешалки	$e = 0$	$e = 0,25R$	$e = 0,5R$
I [%]	2,2-35,9	1,9-37,8	1,8-36,2

Важной количественной характеристикой перемешивания является критерий мощности. Он используется для оценки мощности, потребляемой мешалкой, а также для расчета на прочность элементов смесителей. Критерий мощности находится как:

$$Ne_m = \frac{P}{n^3 d^5 \rho}, \quad (3)$$

где P – мощность, сообщаемая мешалкой жидкости, рассчитываемая как произведение угловой скорости мешалки ($\omega = 2\pi n$) на крутящий момент M :

$$P = 2\pi n M \quad (4)$$

При моделировании значения момента рассчитывались путем интегрирования давления на лопастях мешалки. Значения критерия мощности, рассчитанные в ходе математического эксперимента, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения критерия мощности Ne_m
Table 2. The Newton number values

Смещение мешалки	$e=0$	$e=0,25R$	$e=0,5R$
Ne_m	2,64	2,95	3,03

Как следует из табл. 2, увеличение смещения мешалки ведет к небольшому увеличению критерия мощности. Смещение мешалки от оси аппарата вызывает деформацию первоначально симметричного поля скоростей и образование нестационарных вихрей, расположение ядер которых зависит от величины смещения мешалки. В результате этого мощность, затрачиваемая на перемешивание, возрастает.

ВЫВОДЫ

Данная работа является первым этапом исследований процессов приготовления суспензий в смесителях с несимметрично расположенными мешалками. Как следствие результаты имеют в основном описательный и качественный характер. На следующих этапах исследований результаты математического моделирования будут проверены экспериментально с помощью метода лазерной доплеровской анемометрии. Это даст полное количественное и качественное описание процесса перемешивания в оборудовании такого типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Paul E.L., Atiemo-Obeng W.A., Kresta S.M. Handbook of Industrial Mixing. Wiley & Sons Inc. New Jersey. 2004. P. 1377.

2. **Kamieński J.** Mixing of multiphase systems. WNT. Warszawa. 2004. P. 220.
3. **Dyląg M.** Analysis of selected issues of a stirred vessel performance during dispersed systems formation. Krakow University of Technology. Krakow. 1979. P. 192.
4. **Nishikawa M., Ashiwake K., Hashimoto N., Nagata S.** // Int. Chem. Engin. 1979. V. 19. N 1. P. 153–160.
5. **Woźniowski S., Broniarz-Press L., Ochowiak M.** // Chem. Engin. Research and Design. 2010. V. 88. N 12. P. 1607–1614.
6. **Cudak M., Karcz J.** // Chemical and Process Engineering. 2008. V. 29. N 4. P. 1071–1082.
7. **Hall J.F., Barigou M., Simmons M.J.H., Stitt E.H.** // Chem. Engin. Sci. 2005. V. 60. N 8. P. 2355 – 2368.
8. **Montante G., Bakker A., Paglianti A., Magelli F.** // Chem. Engin. Sci. 2006. V. 61. N 9. P. 2807 – 2814.
9. **Войтович Р., Липин А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 108–112;
Wóityovich R., Lipin A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 1. P. 108–112 (in Russian).
10. **Войтович Р., Липин А.А., Талага Я.** // Теоретич. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 4. С. 386–402;
Wóityovich R., Lipin A.A., Talaga J. // Theor. Found. Chem. Engin. 2014. V. 48. N 4. P. 360–375.
11. **Hunt J.C.R., Wray A.A., Moin P.** Eddies, streams and convergence zones in turbulent flow. Proc. of the Summer Program 1988. Report CTR-S88 (Center for Turbulence Research, Stanford, CA). P. 193–208.

А.В. Нащокин*, А.П. Малахо*, Н.В. Гараджа, А.Д. Рогозин****

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ОТ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ

(*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

**Алексинский химический комбинат)

e-mail: nashchokin@gmail.com, malakho@inunit.ru

В представленной работе рассматривается влияние различных типов волокна, включая высокомодульные волокна, на свойства углерод-углеродных композиционных материалов на их основе. В качестве матрицы использовался пек. Были исследованы физико-химические свойства материалов на основе исходных волокон различных производителей, а также термообработанных при 2400 °С и 2800 °С. Было обнаружено, что увеличение твердости волокон приводит к росту механических характеристик материала. Форма поперечного сечения волокон и количество филаментов в пучке волокна влияет на ориентацию волокон в композите, что существенно сказывается на свойствах конечного материала.

Ключевые слова: углерод-углеродный материал, пек, межфазовое взаимодействие, механические характеристики, термообработка

ВВЕДЕНИЕ

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) широко применяются в отраслях, где требуется высокая термостойкость материала благодаря тому, что могут сохранять свои механические свойства при высоких температурах: до 3000 °С в инертной среде и до 450 °С на воздухе. Также они обладают низким показателем потери массы при данных температурах [1]. УУКМ отличаются низким коэффициентом линейного теплового расширения и высокой износостойкостью. Эти свойства обуславливают приме-

нение УУКМ в аэрокосмической, атомной и других отраслях [2].

Карбонизация пековой заготовки при получении УУКМ приводит к образованию высокопористого материала. В результате требуется уплотнять полученную заготовку повторной пропиткой связующим, химическим осаждением из газовой фазы или другими методами с целью обеспечения приемлемых механических характеристик материала. Большое количество стадий уплотнения приводит к существенным экономическим и временным затратам. Известно, что на ос-

новые свойства материала влияют форма поперечного сечения армирующих волокон и адгезия между их поверхностью и матрицей [3]. Более того, такие свойства материала, как твердость, прочность на изгиб и на сжатие, износостойкость в основном зависят от типа волокон, использованных для армирования.

В данном исследовании УУКМ на основе пека, дискретно армированные короткими углеродными волокнами различных типов были получены пиролизом заготовок с последующей импрегнацией, карбонизацией под давлением, термообработкой и пироуплотнением. Были исследованы микроструктура и свойства полученных материалов, результаты были сопоставлены со свойствами армирующих волокон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

В качестве армирующих волокон были использованы углеродные волокна марки TC35-12K производства Formosa Plastics (Тайвань), ИНУМиТ Zoltek Panex®35-50k (Германия). Результаты подробного исследования перечисленных волокон представлены в одной из предыдущих работ [4]. Аппрет удалялся с поверхности волокон путем отжига в муфельной печи при 350 °С в течении 2 ч, у высокомодульных волокон аппрет удалялся в ходе термообработки. В качестве матрицы были использованы каменноугольные пеки производства RÜTGERS Group (Германия) Carbores F112M и HP180M с температурами размягчения 124.5 °С и 164.2 °С соответственно.

2.2. Подготовка образцов

Термообработка волокон при 2400 и 2800 °С проводилась в высокотемпературных печах в вакууме. Волокна наматывались на графитовые бобины под натяжением, бобины помещались в графитовые тигли, находящиеся в рабочей зоне печи.

В качестве армирующих волокон были использованы рубленые волокна. Рубка проводилась на машине резки "CP-100". Связующее в виде порошка смешивалось с волокном методом сухого смешения. Готовая смесь прессовалась методом горячего прессования при температуре 200 °С и давлении 5 МПа, после чего заготовка карбонизовалась при 900 °С. На следующем этапе заготовка карбонизовалась под давлением 30 МПа при 800 °С, после чего термообрабатывалась в вакууме при 1750 °С. Затем проходил еще один этап карбонизации под давлением и финальная термообработка при 2000 °С. Наконец заготовка пироуплотнялась методом газофазного химического осаждения в атмосфере метана при 950 °С. В результате были получены образцы УУКМ в виде дисков (500×30 мм).

2.3. Методы исследования

2.3.1. Теплопроводность

Теплопроводность полученных образцов определялась согласно стандарту ASTM E1225-09 в двух перпендикулярных друг другу направлениях при комнатной температуре.

2.3.2. Механические свойства

Прочность на изгиб определялась методом трехточечного изгиба согласно стандарту ASTM C1161. Прямоугольные пластинки для испытаний размерами 90×8×6 мм вырезались из полученных образцов алмазным диском.

Прочность на сжатие определялась согласно стандарту ASTM C1424. Цилиндрические образцы для испытаний диаметром 6.3 мм и высотой 12.7 мм вырезались из полученных образцов алмазным сверлом.

Испытания образцов проводились на разрывной машине "Tinius Olsen H100KS".

2.3.3. Сканирующая электронная микроскопия

Структура полученных материалов, а также развитие пор и трещин в ходе термообработки материалов были исследованы с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Для закрепления отполированных образцов материала на алюминиевых столиках использовался углеродный скотч. Анализ проводили с помощью многофункционального РЭМ "Quanta 3D FEG". Поверхность образцов исследовалась с помощью детектора обратно-отраженных электронов. Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ.

2.3.4. Открытая пористость и плотность

Открытая пористость УУКМ определялась методом адсорбции воды при кипячении согласно стандарту ASTM D570. Метод Архимеда был использован для определения плотности УУКМ согласно стандарту ASTM D792.

2.3.5. Измерение твердости и модуля волокон методом наноиндентирования

Твердость и модуль были определены с помощью оборудования "NanoScan 3D" с алмазным индентором. Нагрузка составляла 500 мкН, что позволяло индентору продавливать образец волокна на 100-200 нм. Для каждого образца проводилось минимум 20 измерений, после чего были посчитаны средние значения.

2.3.6. Измерение разрывной прочности волокон

Прочность монофиламентов использованных в работе волокон определялась на универсальной разрывной машине "Tinius Olsen H5KS" согласно международному стандарту ISO 11566:1996 [5].

2.3.7. Измерение линейного износа ($L_{\text{и}}$) и коэффициента трения (K_t)

Исследования проводились при комнатной температуре на воздухе с помощью инерционного динамометра типа "кольцо к кольцу". Для данных исследований вырезались специальные образцы УУКМ в виде колец.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние термообработки углеродных волокон на свойства УУКМ

Для оценки влияния температуры обработки ($T_{\text{об}}$) на свойства УУКМ волокно Zoltek Rapex®35 было термообработано при 2400 °C и 2800 °C. Некоторые исследователи отмечают, что термообработка волокон существенно влияет на свойства УУКМ, армированных такими волокнами [6-11]. Были получены образцы УУКМ, армированные исходным углеродным волокном (термообработывается при 1400 °C в ходе производства), частично графитированным (термообработанным при 2400 °C) и графитированным (термообработанным при 2800 °C). Свойства образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства УУКМ, армированных волокнами, термообработанными при различных температурах
Table 1. Properties of C/C composites reinforced with fibers which were heat treated at different temperatures

$T_{\text{об}}, ^\circ\text{C}$	1400	2400	2800
σ_f , МПа	115,0±6,0	120,8±5,1	131,1±7,4
σ_c , МПа	140,0±5,5	160,0±4,6	164,8±3,2
λ ($\parallel$), Вт/(м·К)	36,00±2,45	34,25±3,01	60,80±5,4
λ ($\perp$), Вт/(м·К)	24,00±4,05	16,01±3,01	21,64±2,03
K_t	0,356±0,021	0,305±0,003	0,269±0,011
$L_{\text{и}}$, мкм/торможение	7,0±1,1	3,0±0,4	1,1±0,4
ρ , г/см ³	1,75±0,04	1,85±0,01	1,86±0,01
P , %	10,3±0,1	9,3±0,5	8,7±0,1

Из представленных результатов хорошо видно, насколько сильно температура обработки армирующего волокна влияет на свойства УУКМ. Графитация волокон приводит к большей теплопроводности (λ ($\parallel$)) в параллельном к плоскости прессования направлении, что объясняется ростом теплопроводности волокон в ходе термообработки, вызванной переходом структуры волокон к графитовой [12]. В перпендикулярном направлении теплопроводность (λ ($\perp$)) существенно не изменяется в связи с тем, что количество волокон, ориентированных в этом направлении, невелико. Такая ориентация волокон возникает в ходе прессования образца. Большинство волокон ориентируется параллельно плоскости прессования и перпендикулярно оси прессования [13].

Наблюдается существенная зависимость механических свойств УУКМ от температуры обработки армирующих волокон. Из табл. 1 хорошо видно, что прочности на сжатие и на изгиб материалов, (σ_c) и (σ_f) соответственно, увеличиваются с ростом температуры обработки армирующих волокон. Это соотносится с тем фактом, что удельная плотность (ρ) материалов растет, а пористость (P) падает. Чтобы найти причину такой зависимости, полученные материалы были исследованы с помощью РЭМ. На рис. 1 приведены изображения образцов, армированных исходным волокном (а) и термообработанным при 2800 °C (б).

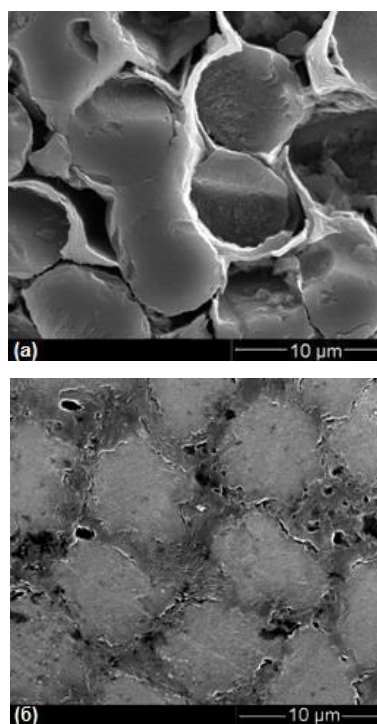


Рис. 1. Образцы УУКМ, армированных исходным волокном (а) и термообработанным при 2800 °C (б)

Fig. 1. Samples of C/C composites reinforced with initial fibre (a) and thermo treated at 2800 °C (b)

На представленных снимках можно отметить хорошую адгезию между поверхностью исходного волокна и матрицей, что приводит к образованию напряжений в заготовке в ходе карбонизации, в результате происходит растрескивание матрицы [8]. Растрескивание вызвано усадкой матрицы и разницей между коэффициентами термического расширения матрицы и волокна. Столь прочное взаимодействие между поверхностью волокна и матрицы возникает из-за наличия функциональных групп на поверхности исходных волокон [7]. Термообработка волокон при высоких температурах приводит к графитации волокон, и их поверхность перестает быть химически активной. Образец, армированный волокном, тер-

моообработанным при 2800 °С, не имеет существенных трещин, что объясняет его высокие механические характеристики, удельную плотность и низкую пористость.

Была обнаружена зависимость линейного износа УУКМ от температуры обработки армирующих волокон. Линейный износ образцов, армированных волокном, термообработанным при 2800 °С, в 7 раз меньше, чем у образцов, армированных исходным волокном. Коэффициент износа также снижается на 25%. Было обнаружено, что показатели износа зависят от твердости и модуля упругости используемых волокон. Увеличение модуля упругости волокон в ходе графитации приводит к уменьшению линейного износа (табл. 2). Такую зависимость можно объяснить тем, что высокий модуль упругости волокон говорит об их более высокой степени графитации и, как следствие, более высокой теплопроводности. Авторы работы [6] объясняют более высокий износ материалов их низкой теплопроводностью. Тепло не успевает отводиться от поверхности трения и происходит более быстрое разрушение материала.

С ростом твердости армирующих волокон линейный износ растет (табл. 2). Это может быть объяснено небольшими обломками углеродного волокна, которые выступают в роли абразивных частиц [9]. Высокая твердость этих частиц приводит к большему износу.

Таблица 2

Сравнение твердости (H) и модуля (E) волокон, термообработанных при различных температурах, с L_{II} материалов

Table 2. . Comparison of hardness (H) and modulus (E) of fibers heat treated at different temperatures with L_{II} of materials

$T_{об}$	H, ГПа	E, ГПа	L_{II}
1400	2,3	15	7,0±1,1
2400	2,0	18	3,0±0,4
2800	1,6	16	1,1±0,4

3.2. Влияние формы поперечного сечения армирующих волокон на свойства УУКМ

Для армирования были выбраны волокна с принципиально разной формой поперечного сечения, чтобы оценить влияние этого параметра на свойства УУКМ. Волокна Zoltek Panex®35 с круглой формой поперечного сечения и Formosa TC-35 с бобовидной были термообработаны при 2400 °С. Образцы, армированные выбранными волокнами, были получены на основе пека HP180M в качестве матрицы. Свойства полученных образцов УУКМ представлены в табл. 3.

Из представленных данных видно, что механические характеристики образца, армированного волокном TC-35, выше. Это не соотносится с

прочностью самих волокон. Так прочность монофиламента TC-35 составляет 3.90±0.39 ГПа, в то время как у волокна Panex®35 прочность монофиламента составляет 4.35±0.25 ГПа. Более того, образец, армированный волокном TC-35, имеет большую удельную плотность и более низкую пористость. Тем не менее, износ этого материала на 27% выше. Для объяснения полученных зависимостей были сделаны снимки РЭМ полученных материалов (рис. 2).

Таблица 3

Свойства УУКМ, армированных различными типами волокон

Table 3. Properties of C/C composites reinforced with fibers of different type

Тип волокна	Panex®35	TC-35
σ_f , МПа	136,91±21,70	147,07±32,07
σ_c , МПа	163,71±14,73	224,58±24,04
λ (), Вт/(м·К)	33,57±0,64	36,57±1,03
λ (⊥), Вт/(м·К)	15,23±1,00	11,27±0,60
Kт	0,305±0,001	0,309±0,004
L_{II} , мкм/торможение	3,3±0,4	4,2±0,5
ρ , г/см ³	1,81±0,01	1,84±0,01
P, %	9,8±0,7	7,2±0,6

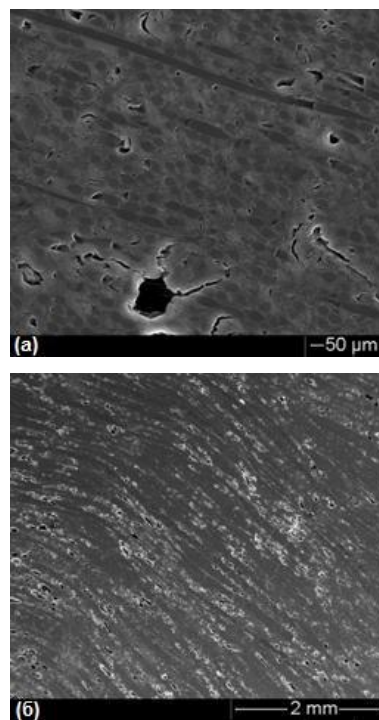


Рис. 2. Структура армирования образцов волокнами Panex®35 (регулярная, равномерная) (а) и TC-35 (ламинарная) (б)

Fig. 2. The structure of reinforcement of samples with fibers of Panex®35 (regular, uniform) (a) and TC-35 (laminar) (b)

Было обнаружено, что волокна ориентировались по-разному в ходе формования заготовки. По всей видимости, это вызвано различным содержанием аппрета на поверхности волокон. У волокна TC-35 содержание аппрета составляет 1.7% от

общей массы волокна, у Rapex®35 это значение равно 0.7%. В ходе термообработки волокон ТС-35 большое количество аппрета закоксовывается на поверхности волокон, что приводит к тому, что монофиламенты в пучке связываются между собой, что наблюдалось на снимках РЭМ термообработанных волокон. Помимо высокого содержания аппрета влияет и форма поперечного сечения волокна ТС-35. В углублении, образованном специфической бобовидной формой волокна ТС-35, скапливается наибольшее количество аппрета, отсюда он удаляется наиболее плохо, в результате чего волокна срываются между собой именно в этом месте. Это приводит к тому, что волокно ТС-35 не может распределяться равномерно в ходе формования заготовки, в то время как Rapex®35 легко разделяется на монофиламенты. В результате УУКМ, армированные волокном ТС-35 имеют ламинарную структуру (рис. 2а), в то время как УУКМ на основе Rapex®35 имеют регулярную структуру с равномерным распределением монофиламентов (рис. 2б). В этом заключается причина высокого износа УУКМ на основе волокна ТС-35. Разрушение происходит вдоль больших пор, ориентированных вдоль нераспределенных пучков волокна.

ВЫВОДЫ

УУКМ на основе пека, дискретно армированные различными типами углеродных волокон, были получены методом пропитки и карбонизации под давлением. Было определено влияние различных свойств углеродного волокна на свойства УУКМ. Обнаружено, что термообработка волокон существенно влияет на свойства УУКМ. Материалы, армированные термообработанными волокнами, обладают более высокими механическими характеристиками, более плотные и менее пористые по сравнению с материалами на основе исходных волокон. Следует отметить, что тип волокна, его форма поперечного сечения, тип и количество аппрета влияют на линейный износ материала. В зависимости от количества монофиламентов в пучке волокна и следов аппрета, оставшихся после его удаления, волокна могут ориентироваться по-разному при формовании заготовки материала. Ламинарная структура армирования приводит к высокому линейному износу, в то время как регулярная структура с равномерным распределением монофиламентов волокна в объеме материала позволяет добиться низких показателей линейного износа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России), в рамках мероприятия 1.3

(Соглашение о предоставлении субсидии с Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от «05» июня 2014 г) Постановления Правительства России от 09 апреля 2010 г. N 218 “О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства”. Номер контракта № 02.G36.31.0006.

Работа выполнена в рамках договора между ФКП «Алексинский химический комбинат» и МГУ им. М.В.Ломоносова по теме «Разработка технологии и организация производства термостойких композиционных пресс-материалов для серийного изготовления облегченных деталей сложной формы, используемых в аэрокосмической технике, наземном и морском транспорте» согласно Постановления Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Договор № 02.G36.31.0006.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Liu N., Yang Q.** Micromechanical modeling and numerical simulation of ablation of 3D C/CCComposites // The Chinese Society of Theoretical and Applied Mechanics (CSTAM).13th Intern. Conf. on Fracture. Beijing: 2013. P. 3075-3083.
2. **Suk S.K., Bhowmik S.R., Windhorst T., Blount G.** // Materials and Design. 1997. V. 18. N 1.P. 11–15.
3. **Xu Z., Li J., Wu X., Huang Y., Chen L., Zhang G.** // Composites: Part A. 2008. V. 39. Issue 2. P. 301–307.
4. **Нашокин А.В., Малахо А.П., Галигузов А.А., Кулаков В.В., Селезнев А.Н., Авдеев В.В.** // Хим. волокна. 2012. Т. 44. Вып. 3. С. 180-185;
Nashchokin A.V., Malakho A.P., Galiguzov A.A., Kulakov V.V., Seleznev A.N., Avdeev V.V. // Khimicheskie volokna. 2012. V. 44. N 3. P. 180-185 (in Russian).
5. ISO 11566:1996 Carbon Fibre. Determination of tensile properties of single-filament specimens.
6. **Shin H.K., Lee H.B., Kim K.S.** // Carbon. 2001. V. 39. Issue 7. P. 959-970.
7. **Dhakate S.R., Bahl O.P.** // Carbon. 2003. V. 41. Issue 6. P. 1193-1203.
8. **Fitzer E., Manocha L.M.** Carbon reinforcements and carbon-carbon composites. New York: Springer Berlin Heidelberg. 1998. P. 131-132.
9. **Chen T., Gong W., Liu G.** // Mater. Sci. and Engin. A. 2006. V. 441. Issue 1. P. 73-78.
10. **Fitzer E.** // Society of Chemical Industry. Proc. of 5th Conf. on Carbon and Graphite. London: 1978. P. 405.
11. **Marsh H., Heintz E.A., Rodríguez-Reinoso F.** Introduction to carbon technologies. Alicante: Publicaciones de la Universidad de Alicante. 1997. P. 619.
12. **Pradere C., Batsale J.C., Goyheneche J.M., Pailler R., Dilhaire S.** // Carbon. 2009. V. 47.P. 737-743.
13. **Nysten B., Jonas A., Issi J.P.** // Thermal Conductivity. 1990. V. 21. P. 647-658.

УДК 547:544.42/43

Х.А. Гаразаде, З.Э. Байрамова, А.Г. Лютфалиев, М.Н. Магеррамов, А.М. Магеррамов

СИНТЕЗ 2-АЛКАНАМИДОЭТИЛАЛКАНОАТОВ

(Бакинский государственный университет)

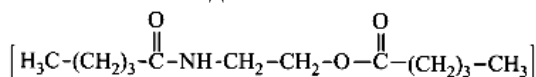
e-mail: xatire-qarazade@rambler.ru

Установлено, что реакция карбоновых и нефтяных кислот, выкипающих при температуре $\geq 200^\circ\text{C}$, с этаноламином приводит к образованию 2-алканамидоэтилалканоев с количественным выходом.

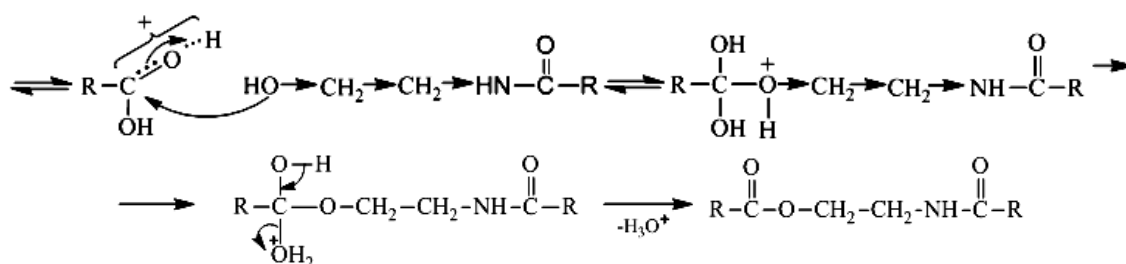
Ключевые слова: этаноламин, карбоновые кислоты, нефтяные кислоты, 2-алканамидоэтилалканоев, термическая этерификация

Продукты реакции карбоновых кислот с этаноламином - 2-алканамидоэтилалканоев имеют практическое значение как биологически активные вещества [1, 2]. Синтезу этих соединений посвящен ряд работ [3-4]. В работе [3] для получения этанамидоэтилэтаноев использована реакция этаноламина с пентафторфенильным эфиром уксусной кислоты. Этот метод нельзя считать эффективным из-за труднодоступности эфира. В работе [4] для получения алканамидоэтилалканоев предлагается реакция ангидридов или хлорангидридов карбоновых кислот с этаноламином. Недостатком этого метода является труднодоступность ангидридов карбоновых кислот.

Учитывая вышеизложенное, для разработки более эффективного метода получения 2-алканамидоэтилалканоев нами в первую очередь подробно изучена термическая реакция валериановой кислоты с этаноламином. Установлено, что в случае проведения реакции в мольном соотношении кислоты к этаноламину 3:1 с постепенным выделением образующейся воды с толуол-ксилольной смесью 2-пентанамидоэтилпентаноев

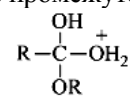


образуется с количественным выходом.

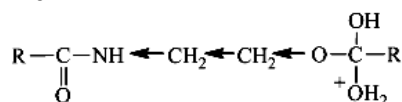


В этой связи необходимо также отметить, что при разгонке продуктов реакции под вакуумом в первую очередь бурно выделяются пары воды, и только после этого разгоняется целевой продукт.

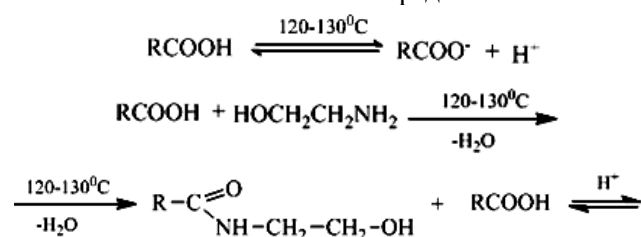
Полученные данные позволяют отметить, что в отличие от термической этерификации карбоновых кислот спиртами, где промежуточные продукты -



легко разлагаются с образованием эфира, промежуточные продукты реакции карбоновых кислот с этаноламином -



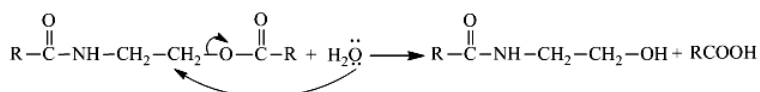
несколько стабилизируются за счет электроноакцепторной амидной группы и при разгонке в вакууме они разлагаются на целевые продукты. Исходя из вышеизложенного, протекание реакции карбоновых кислот с этаноламином можно представить по схеме:



Аналогичные результаты получены и с карбоновыми и нефтяными кислотами, выкипающими при температуре выше 200 °С.

Реакции этаноламина с низкокипящими карбоновыми кислотами проводили в стальной ампуле. Установлено, что при этих условиях выходы целевых продуктов этаноламина с уксусной, пропионовой и масляной кислотами снижаются до 40-50%; при более высокой температуре (160-170 °С) выход 2-алканамидоэтилалканоатов колеблется в пределах 58-68%.

Уменьшение выхода целевых продуктов в случае проведения реакции в ампуле объяснен частичным гидролизом целевых продуктов:



Кафедра органической химии

Строение синтезированных 2-алканамидо-этилалканоатов доказано методом ^1H ЯМР спектроскопии. ^1H ЯМР спектр (ДМСО, м.д.) 2-пентанамидоэтилалканоата: 01(t, 6H, 2CH₃), 1.46(m, 4H, 2CH₂), 1.68(m, 4H, 2CH₂), 2.31(2t, 4H, 2CH₂CO), 3.49(k, 2H, CH₂N), 4.19 (t, 2H, CH₂O), 7.97 (t, 1H, NH).

^{13}C NMR спектр (DMSO-d₆, м.д.): 22.12, 22.14, 26.94, 27.99, 33.63, 35.89, 38.56, 62.02, 172.01, 173.75.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yukio N., Yoshihiro S.** // J. Pesticide Science. 1999. V. 24. N 2. P. 217-229.
2. **Chrzaszczewska A., Starski H.** // Acta Chim. 1967. V. 12. P. 133-137.
3. **Kisfaludy L., Mohacsi T.** // J. Org. Chem. 1979. V. 44. N 4. P. 654-656.
4. **Schaffrah Ch., Murphy C., Hamilton J.** // J. Chem. Soc. Perkin Transact. 1. 2001. N 23. P. 1-3105.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Степанова Е.В., Степанов А.И.

Получение и свойства 1,3,3-тринитроазедитина (TNAZ).....3

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Кудаярова Т.В., Данилова Е.А., Исляйкин М.К.

Синтез и свойства *трет*-бутилзамещенного макрогетероциклического соединения на основе бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана и его комплексов с никелем и кобальтом.....16

Тихомирова Т.В., Груздева О.М., Абрамов И.Г., Шапошников Г.П.

Синтез и свойства тетра-4-[(Z)-(R-пиразол)диазенил]фталоцианинов.....20

Мансурова И.А., Копалина О.Ю., Бурков А.А., Алалыкин А.А., Гаврилов К.Е., Дурнев Е.А.

Исследование структуры и химии поверхности углеродных нанотрубок «Таунит-М», подвергнутых перекисной обработке, с помощью комплекса физико-химических методов анализа.....25

Шурдумов Г.К., Унежева З.Х., Карданова Ю.Л., Шурдумов Б.К.

Синтез вольфрамата цинка в расплавах системы $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт.} - ZnSO_4 [K, Zn/Cl, SO_4, WO_4]$30

Вилкова Н.Г., Мишина С.И., Дорчина О.В.

Влияние гидрофобизованного гидроксида алюминия на свойства пен.....36

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Лукин М.В.

Кинетика гидрогенизации малеата натрия на никелевых катализаторах в водной среде.....40

Линок Е.В., Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Жижаев А.М., Козлова С.А.

Синтез гибридных органо-неорганических материалов на основе гидроксида кобальта (II), полученного с использованием анионообменной смолы.....45

Прокофьев В.Ю., Кульпина Ю.Н., Гордина Н.Е.

Приготовление алюмоцинкового сорбента с использованием ультразвуковых воздействий.....50

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Румянцева К.Е.

Электроосаждение сплавов цинк-никель из оксалатно-сульфатных электролитов.....54

Попова О.В., Марьева Е.А., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Карамурзов Б.С.

Синтез и исследование тонких пленок диоксида титана.....57

Фигильянтов А.П., Мельникова А.В., Шенин А.Б.

Защита от коррозии малоуглеродистой стали в кислых средах ингибиторами серии СОНКОР.....61

Чердниченко А.Г.

Исследование устойчивости (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенил-ацетоната) европия (III) и (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифтор-ацетоната) европия (III) в различных условиях.....66

Меркин А.А., Комаров А.А., Лопаткин Е.В., Лефедова О.В.	
Гидрогенизация 1,5-динитронафталина на нанесенных катализаторах в жидкой фазе	69
Саутина Н.В., Захарова А.О., Мифтахова Э.М., Биктимирова А.И., Галяметдинов Ю.Г.	
Коллоидно-химические закономерности при выборе неполярной фазы микроэмульсий, используемых для получения косметических средств	73
Шарипова А.В., Мурадасилова Э.Р., Чукаева Э.Р., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А.	
Совместимость анионных поверхностно-активных веществ с моделями пластовых вод	77
Капранова А.Б., Верлока И.И., Бакин М.Н.	
О способах оценки производительности смесительного барабана со щеточными элементами.....	80
Войтович Р., Липин А.А., Липин А.Г.	
Математическое моделирование гидродинамики смесителя с эксцентрически расположенной мешалкой.....	83
Нащокин А.В., Малахо А.П., Гараджа Н.В., Рогозин А.Д.	
Зависимость свойств углерод-углеродного композиционного материала от свойств углеродных волокон, использованных для армирования	86

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гаразаде Х.А., Байрамова З.Э., Лютфалиев А.Г., Магеррамов М.Н., Магеррамов А.М.	
Синтез 2-алканамидоэтилалканоксатов	91

CONTENTS

REVIEWS

Stepanova E.V., Stepanov A.I.

Synthesis and properties of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ).....3

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Kudayarova T.V., Danilova E.A., Islyaiyin M.K.

Synthesis and properties of *tert*-butyl-substituted macroheterocyclic compound on base of bis(5-amino-1,2,4-triazole-3-yl)methane and his complexes with nickel and cobalt16

Tikhomirova T.V., Gruzdeva O.M., Abramov I.G., Shaposhnikov G.P.

Synthesis and properties of tetra-4-[(Z)-(R-pyrazole)diazenyl]phthalocyanines20

Mansurova I.A., Kopalina O.Yu., Burkov A.A., Alalykin A.A., Gavrilov K.E., Durnev E.A.

Study of structure and surface chemistry of "Taunit-M" carbon nanotubes subjected to peroxidation treatment with complex of physico-chemical methods of analysis25

Shurdumov G.K., Unezheva Z.Kh., Kardanova Yu.L., Shurdumov B.K.

Synthesis of zink tungstate in melts of system $(K_2WO_4 - KCl)_{eut.} - ZnSO_4 [K, Zn/Cl, SO_4, WO_4]$ 30

Vilkova N.G., Mishina S.I., Dorzhina O.V.

Influence of hydrophobized aluminum hydroxide on foam properties36

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Afineevskiy A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Lukin M.V.

Kinetics of sodium maleate hydrogenation on nickel catalysts in aqueous medium.....40

Linok E.V., Pashkov G.L., Saiykova S.V., Panteleeva M.V., Zhizhaev A.M., Kozlova S.A.

Synthesis of hybrid organic-inorganic materials based on cobalt (II) hydroxide obtained by using anion exchange resin45

Prokof'ev V.Yu., Kul'pina Yu.N., Gordina N.E.

Preparation of zinc-alumina sorbent using ultrasonic actions50

Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V., Remyantseva K.E.

Electrodeposition of zinc-nickel alloys from oxalate-sulphate electrolytes54

Popova O.V., Mar'yeva E.A., Kalazhokov Z.Kh., Kalazhokov Kh.Kh., Karamurзов B.S.

Synthesis by method of anodic polarization and study of thin films of titanium dioxide57

Figilyantov A.P., Melnikova A.V., Shein A.B.

Corrosion protection of low-carbon steel in acidic media by inhibitors of SONKOR series.....61

Cherednichenko A.G.

Investigation of stability of (1,10-phenanthroline)-tris-(benzoylphenylacetate) of europium (III) and (1,10-phenanthroline)-tris-(thenoyltrifluoroacetate) of europium (III) at different conditions66

Merkin A.A., Komarov A.A., Lopatkin E.V., Lefedova O.V.	
Hydrogenation of 1,5-dinitronaphthalene on supported catalysts in liquid phase	69
Sautina N.V., Zakharova A.O., Miftakhova E.M., Biktimirova A.I., Galyametdinov Yu.G.	
Colloid – chemical regularities at choosing microemulsion’s non-polar phase applying at production of makeup preparations	73
Sharipov A.V., Muradasilova E.R., Chukaeva E.R., Prochukhan K.Yu., Prochukhan Yu.A.	
Compatibility of anion surfactants with models of deposit waters.....	77
Kapranova A.B., Verloka I.I., Bakin M.N.	
On methods of evaluating productivity of mixing drum with brush elements	80
Woiytovich R., Lipin A.A., Lipin A.G.	
Numerical simulation of hydrodynamics of mixer with eccentrically positioned impeller.....	83
Nashchokin A.V., Malakho A.P., Garadzha N.V., Rogozin A.D.	
Dependence of properties of carbon-carbon composite on properties of carbon fibers used for reinforcement.....	86

SHORT COMMUNICATIONS

Garazade Kh.A., Bayramova Z.E., Lyutfaliev A.G., Magerramov M.N., Magerramov A.M.	
Synthesis of 2-alkanamidoethylalkanoates.....	91

А B S T R A C T S

E.V. STEPANOVA, A.I. STEPANOV

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 1,3,3-TRINITROAZETIDINE (TNAZ)

1,1,3-Trinitroazetidine (TNAZ) is perspective meltable high explosive, which is more powerful and ecological than traditionally used 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). In review the main physicochemical properties of TNAZ and up today suggested approaches to its synthesis were considered.

Key words: 1,1,3-trinitroazetidine, azetidine, heterocyclic compounds, nitro compounds, energy intensive energy compounds

T.V. KUDAYAROVA, E.A. DANILOVA, M.K. ISLYAIKIN

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TERT-BUTYL-SUBSTITUTED MACROHETEROCYCLIC COMPOUND ON BASE OF BIS(5-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE-3-IL)METHANE AND HIS COMPLEXES WITH NICKEL AND COBALT

A new tert-butyl-substituted macroheterocyclic compound with expanded coordination cavity was obtained by interaction of bis(5-amino-1,2,4-triazole-3-il)methane with 4-tert-butylphthalonitrile in phenol medium. His complexes of 2:1 were synthesized by template condensation with heating of 4-tert-butylphthalonitrile and bis(5-amino-1,2,4-triazole-3-il)methane with acetate of divalent metals (Ni, Co).

Key words: macroheterocyclic compound, bis(5-amino-1,2,4-triazole-3-il)methane, 4-tert-butylphthalonitrile, expanded coordination cavity, metal complex, synthesis, properties

T.V. TIKHOMIROVA, O.M. GRUZDEVA, I.G. ABRAMOV, G.P. SHAPOSHNIKOV

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TETRA-4-[(Z)-(R-PYRAZOLE)DIAZENYL]-PHTHALOCYANINES

New phthalocyanines containing pyrazole groups linked through azo bridges to the macrocycle were synthesized. The influence of substituent nature on the electronic spectra and the position of the absorption bands was shown.

Key words: synthesis, spectra, phthalonitrile, pyrazole, chromophore, phthalocyanine

I.A. MANSUROVA, O.Yu. KOPALINA, A.A. BURKOV, A.A. ALALYKIN, K.E. GAVRILOV, E.A. DURNEV STUDY OF STRUCTURE AND SURFACE CHEMISTRY OF "TAUNIT-M" CARBON NANOTUBES SUBJECTED TO PEROXIDATION TREATMENT WITH COMPLEX OF PHYSICO-CHEMICAL METHODS OF ANALYSIS

In this paper, the structure and surface chemistry of "Taunit-M" CNTs, subjected to a three-step hydrogen peroxide treatment were studied with electron microscopy, thermal analysis, GCMS. At the first step of processing impurities of synthesis catalyst and unorganized carbon were found to remove from the CNTs. The second and third steps are accompanied by oxidation of the surface and the "point" destruction of graphene planes. Appearance of oxidation surface defects leads to decreasing the nanotubes modifying effect on NBR composition.

Key words: multiwall carbon nanotubes, hydrogen peroxide, oxidation, purification, properties of the vulcanizates

G.K. SHURDUMOV, Z.Kh. UNEZHEVA, Yu.L. KARDANOVA, B.K. SHURDUMOV

SYNTHESIS OF ZINC TUNGSTATE IN MELTS OF SYSTEM $(K_2WO_4 - KCl)_{eut.} - ZnSO_4 [K, Zn/Cl, SO_4, WO_4]$

The paper presents the results of a theoretical foundation of a feasibility of the method of synthesis of zinc tungstate in the melt of system $(K_2WO_4 - KCl)_{eut.} - ZnSO_4$ - one of the possible way to obtain $ZnWO_4$, conducted on the basis of thermodynamic calculations, thermochemical analysis, theory of phase equilibria and

physicochemical analysis. Along with this, it presents experimental data on the development on the base of developed in given study the conceptions of rational method of synthesis of zinc tungstate of "chemically pure" grade in the melt of production system (K_2WO_4 - KCl) eut - $ZnSO_4$. Zinc tungstate was identified with the use of modern instruments and methods of research.

Key words: melt, synthesis, zinc tungstate, thermal analysis, melting diagram

N.G. VILKOVA, S.I. MISHINA, O.V. DORCHINA

INFLUENCE OF HYDROPHOBIZED ALUMINUM HYDROXIDE ON FOAM PROPERTIES

In given paper the properties of the foam stabilized with hydrophobized aluminum hydroxide are studied. The foam deformation under pressure was investigated with the developed method. The comparative characteristics of the foam stability to compression was the relative change in the foam volume, $\Delta V / V$. Stable to deformation foams were prepared from suspensions of aluminum sulfate and butyric acid at high (10%) content only of hydrophobized particles and values of wetting angle of $\theta = 41^\circ$.

Key words: foam, drainage, FPDT, aluminum hydroxide, butyric acid, hydrophobisator, solid particles

A.V. AFINEEVSKIY, D.A. PROZOROV, T.Yu. OSADCHAYA, M.V. LUKIN

KINETICS OF SODIUM MALEATE HYDROGENATION ON NICKEL CATALYSTS IN AQUEOUS MEDIUM

The comparison of the kinetic parameters of the liquid phase hydrogenation reaction of sodium maleate by as ordinary skeletal nickel catalysts as catalysts based on reduced nickel in water at a pressure of 0.1 MPa and 0.8 MPa was carried out. It was illustrated the effect of a method for producing nickel catalysts to their dispersion, and it was shown the dependence of various catalyst systems activities on the size of the catalyst particles. The evaluation of the contribution of internal diffusion inhibition on parameters of the activity of the obtained catalyst systems was made.

Key words: skeletal nickel, porous nickel, supported nickel catalysts, nickel reduction, hydrogenation, hydrogenation kinetics, sodium maleate

E.V. LINOK, G.L. PASHKOV, S.V. SAIKOVA, M.V. PANTELEEVA, A.M. ZHIZHAEV, S.A. KOZLOVA SYNTHESIS OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC MATERIALS BASED ON COBALT (II) HYDROXIDE OBTAINED BY USING ANION EXCHANGE RESIN

In given study two ways for synthesis of hybrid organic-inorganic materials, i.e. «one-pot» method and intercalation, are considered. The products were characterized by XRD, TGA-DSC, FTIR, and electron microscopy. As a result, conditions of the producing of organic-inorganic nanocomposites based on cobalt hydroxide, containing aminoacetate, acetate or dodecyl sulfate were chosen.

Key words: cobalt hydroxide, anion exchange resin, synthesis, intercalation

V.Yu. PROKOF'EV, Yu.N. KUL'PINA, N.E. GORDINA

PREPARATION OF ZINC-ALUMINA SORBENT USING ULTRASONIC ACTIONS

Processes in an aqueous suspension of gibbsite and zinc oxide under the action of ultrasound with the frequency of 22 kHz were investigated. It was established that the particles size of gibbsite is not changed (2–5 μm), but the size of the coherent scattering region decreases from 726 to 325–390 nm, which is accompanied by an increase in defects of microblocks. For the zinc oxide, particles aggregation is observed and its size increases from 0.2–0.3 to 0.3–0.8 μm . It was shown that the use of ultrasonic actions at preparation step allows increasing many times in mechanical strength of the granules as well as allows to increase the static capacity of sorbent upon the absorption of HCl vapor which interact with the sorbent to form a basic zinc chloride.

Key words: gibbsite, zinc oxide, ultrasound; hydrochloric acid vapors

R.F. SHEKHANOV, S.N. GRIDCHIN, A.V. BALMASOV, K.E. RUMYANTSEVA ELECTRODEPOSITION OF ZINC-NICKEL ALLOYS FROM OXALATE-SULPHATE ELECTROLYTES

The processes of electroplating of covers with the zinc-nickel alloys from oxalate electrolytes were studied. The influence of components ration of alloy on corrosion stable of covers, structure, chemical and phase composition and micro-hardness was shown.

Key words: electrolytic alloys, zinc-nickel, corrosion stability

O.V. POPOVA, E.A. MAR'YEVA, Z.Kh. KALAZHOKOV, Kh.Kh. KALAZHOKOV, B.S. KARAMURZOV
SYNTHESIS BY METHOD OF ANODIC POLARIZATION AND STUDY OF THIN FILMS
OF TITANIUM DIOXIDE

The titanium dioxide films were synthesized by anodic polarization of titanium in aqueous organic electrolytes based on glycerol in the potential range of 10-14 V. The formations of the films were studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The influence of the electrolyte composition and magnitude of the potential on the quality of the synthesized films was investigated. The structure and composition of synthesized films were studied by means of microstructure analysis and X-ray photoelectron spectroscopy.

Key words: titanium, anodic polarization; aqueous organic electrolyte; titanium dioxide; microstructure analysis; X-ray photoelectron spectrometry

A.P. FIGILYANTOV, A.V. MELNIKOVA, A.B. SHEIN
CORROSION PROTECTION OF LOW-CARBON STEEL IN ACIDIC MEDIA BY INHIBITORS
OF SONKOR SERIES

Results of investigation of the influence of inhibitors of SONKOR series on the corrosion and electrochemical behavior of St 3 steel in acidic solutions by the weight-loss and polarization measurements were presented. The inhibitive effect of the investigated compositions in acidic media was shown to increase in the presence of hydrogen sulfide.

Key words: corrosion, inhibitor, protective action, hydrogen sulfide

A.G. CHEREDNICHENKO
INVESTIGATION OF STABILITY OF (1,10-PHENANTHROLINE)-TRIS-(BENZOYLPHENYL-
ACETONATE) OF EUROPIUM (III) AND (1,10-PHENANTHROLINE)-TRIS-
(THENOYLTRIFLUOROACETONATE) OF EUROPIUM (III) AT DIFFERENTS CONDITIONS

The studies of stability to degradation for (1,10-phenanthroline)-tris-(benzoylphenylacetate) of europium (III) and (1,10-phenanthroline)-tris-(thenoyltrifluoroacetate) of europium (III) in differents conditions were carried out.

Key word: europium coordination compounds, organic compounds degradation

A.A. MERKIN, A.A. KOMAROV, E.V. LOPATKIN, O.V. LEFEDOVA
HYDROGENATION OF 1,5-DINITRONAPHTHALENE OT SUPPORTED CATALYSTS
IN LIQUID PHASE

Kinetics of 1,5-dinitronaphthalene hydrogenation on palladium and nickel catalysts deposited on carbon and high porous cellular materials in the individual binary organic solvents were experimentally studied. The influence of the reaction conditions - temperature, hydrogen pressure, catalyst and the hydrogenated compound amount, content of the active metal – was considered. It is found that at selected conditions of reaction carrying out the 100% conversion of initial compound is achieved as well as the high content of main substance in the target product. It was noted that the high porous cellular catalysts distinguish higher activity and less losses at their operation.

Key words: 1,5-dinitronaphthalene, supported palladium, supported nickel, 2-propanol, toluene, ethyl acetate, liquid phase hydrogenation, highly porous cellular catalysts

N.V. SAUTINA, A.O. ZAKHAROVA, E.M. MIFTAKHOVA, A.I. BIKTIMIROVA, Yu.G. GALYAMETDINOV
COLLOID – CHEMICAL REGULARITIES AT CHOISING MICROEMULSION'S NON-POLAR
PHASE APPLYING AT PRODUCTION OF MAKEUP PREPARATIONS

The colloid-chemical properties of some cosmetic oils used in the production of cosmetics: viscosity, density, surface and interfacial tension at the water / oil interface, wetting, spreading were investigated. The dependence of cosmetic oils spreading on interfacial tension and wetting of polymers by oils under study on the polarity of the substrate was determined.

Key words: cosmetic oil, spreading, surface and interfacial tension, viscosity, density, wetting

A.V. SHARIPOV, E.R. MURADASILOVA, E.R. CHUKAEVA, K.Yu. PROCHUKHAN, Yu.A. PROCHUKHAN
COMPATIBILITY OF ANION SURFACTANTS WITH MODELS OF DEPOSIT WATERS

The aim of given study is test of compatibility of anion surfactants with the models of deposit waters of "Zapadnaya Sibir" (20 g/l) and "Tatarstan" (190 g/l). The anion reagents of leading producers were given as the

testing surfactants. These substances are widely used at production of cosmetic cleaning agents, means of personal hygiene, and oil field reagents relating to the type of chemical compounds of "Green chemistry".

Key words: surfactants, cleaning and washing means, compatibility, deposit water, mineralization, oil production

A.B. KAPRANOVA, I.I. VERLOKA, M.N. BAKIN
ON METHODS OF EVALUATING PRODUCTIVITY OF MIXING DRUM
WITH BRUSH ELEMENTS

Methods for calculation of performance of the mixing drum with brush elements having unidirectional spiral helical winding on its cylindrical surface were proposed at production of mixture of solid dispersed mediums on movable horizontal belt.

Key words: bulk material, mixing, mixing drum, brush elements (beaters), productivity, mixing time

R. WOITYTOVICH, A.A. LIPIN, A.G. LIPIN
NUMERICAL SIMULATION OF HYDRODYNAMICS OF MIXER WITH ECCENTRICALLY
POSITIONED IMPELLER

The paper presents results of mathematic simulation of hydrodynamics in a volume device without baffle with eccentrically positioned turbine impeller. The influence of the impeller's distance from the impeller axis (eccentricity) up to device axis on structure of liquid flows was analyzed. The flows structure, vortex-formation, and turbulence parameters as well as powder criterion were determined with application of Fluent CFD- software package.

Key words: mathematic simulation, volume device, mixing, volume device, turbine mixer, turbulence, mixer eccentricity

A.V. NASHCHOKIN, A.P. MALAKHO, N.V. GARADZHA, A.D. ROGOZIN
DEPENDENCE OF PROPERTIES OF CARBON-CARBON COMPOSITE ON PROPERTIES
OF CARBON FIBERS USED FOR REINFORCEMENT

In the present work the influence of various carbon fiber types including heat treated fibers on properties of pitch-based carbon-carbon composites reinforced with these fibers was studied. Carbon fibers from different manufacturers were heat treated at 2400 °C and 2800 °C. Their physical and chemical properties were studied and compared with original fibers. Physical and chemical properties of carbon-carbon composites reinforced with obtained fibers were analyzed. It was found out that fiber hardness leads to improvement of their mechanical properties. The cross-sectional shape of the fibers and the thickness of the fiber tow lead to different orientation of the fibers in the composite which significantly affects composite properties.

Key words: carbon-carbon material, interphase interaction, mechanical parameters, thermo treatment

Kh.A. GARAZADE, Z.E. BAYRAMOVA, A.G. LYUTFALIEV, M.N. MAGERRAMOV,
A.M. MAGERRAMOV
SYNTHESIS OF 2-ALKANAMIDOETHYLALKANOATES

The reaction of carboxylic and oil acids evaporating at temperature of $\geq 200^{\circ}\text{C}$ with ethanolamine was established to results in an formation of 2-alkanamidoethylalkanoates with quantitative yield.

Key words: ethanolamine, carboxylic acids, oil acids, 2-alkanamidoethylalkanoates, thermal etherification

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серия "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом, отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения несоответствия между электронным и распечатанным вариантом, статья рассматриваться не будет (в случае незначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы.

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.
Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;
Martynov M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
 - Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
 - Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
 - Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
 - Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
 - Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.
- При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.**

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.
2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.
3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.
4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подписной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**