

УДК 661.877.097

М.З. Зарифьянова^{*, **}, И.Ш. Хуснутдинов^{*, **}, А.В. Константинова^{**},
С.Д. Вафина^{**}, А.А. Гайфуллин^{**}

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДА ПРОПИЛЕНА*

(*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,

**Казанский национальный исследовательский технологический университет)

e-mail: zmuslimaz@mail.ru

Представлен обзор методов утилизации высокотоксичных промышленных отходов процесса получения оксида пропилена. Рассмотрены способы регенерации молибдена и использования органической части отхода.

Ключевые слова: молибденовый катализатор, эпоксидат, оксид пропилена, побочный продукт, тяжелая фракция, щелочной отход, молибденсодержащий осадок

Оксид пропилена относится к числу важнейших продуктов промышленного органического синтеза. Мировое производство оксида пропилена составляет более 6,8 млн. т/год и увеличивается на 5 % ежегодно. Суммарные мощности по производству оксида пропилена в различных странах представлены в таблице. Основная доля производства оксида пропилена приходится на США и составляет более 35 % его мирового выпуска, на долю России приходится менее 1 %. Оксид пропи-

лена производят следующие крупные мировые компании: Lyondell (США), Dow Chemical (США, Германия), Dow Chemical/BASF (Бельгия, Таиланд), Basell (Нидерланды), Shell/BASF (Сингапур), Repsol (Испания), BASF (Германия), ОАО «Нижнекамскнефтехим» (Россия).

Наибольшее применение находит способ каталитического эпоксидирования пропилена органическими гидропероксидами в присутствии гомогенного молибденового катализатора. Промышленное производство оксида пропилена осуществляется по известному в мире Халкон-процессу, который реализован в двух вариантах: изобутиеном и стирольном [1].

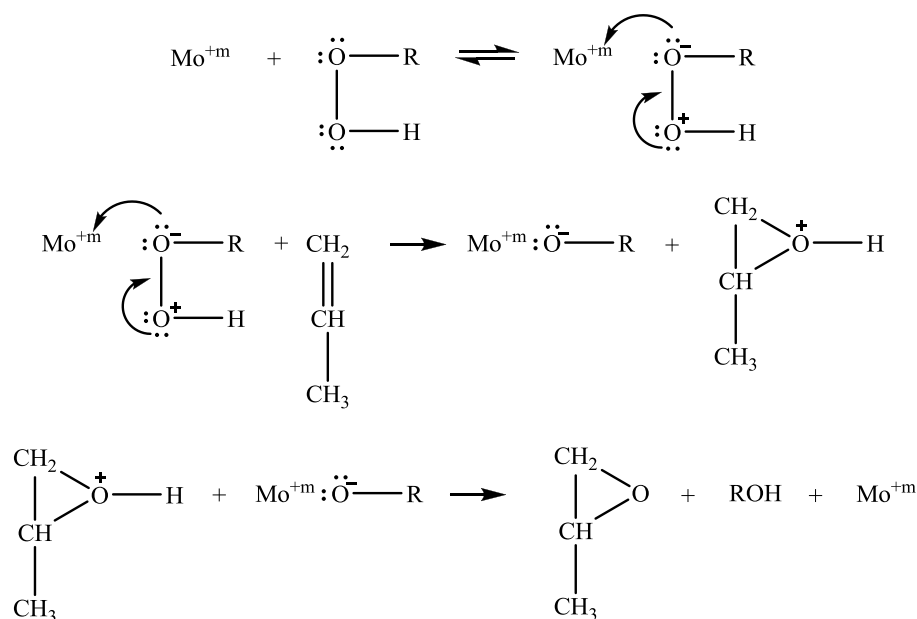
При изобутиеном варианте Халкон-процесса эпоксидирование пропилена осуществляется в присутствии молибденового катализатора 40-70%-ным раствором гидропероксида *трет*-бутила в *трет*-бутиловом спирте. В стирольном варианте процесса при аналогичных превращениях используется 20-30%-ный раствор гидропероксида этилбензола в этилбензоле. В реакциях эпоксидирования помимо оксида пропилена образуются спирты, соответствующие гидропероксиду – *трет*-бутиловый спирт и метилфенилкарбинол (МФК), которые подвергаются дегидратации с целью получения изобутена и стирола. Механизм реакции эпоксидирования пропилена в присутствии молибденового катализатора представлен ниже [2]:

Таблица

Мировое производство оксида пропилена
Table. World production of propylene oxide

Страна	Объем производства	
	тыс. т/год	% отн.
США	2262	35,96
Германия	774	12,31
Нидерланды	685	10,89
Сингапур	390	6,20
Таиланд	390	6,20
Бельгия	300	4,77
Китай	274	4,36
Япония	264	4,20
Испания	210	3,34
Франция	200	3,18
Бразилия	200	3,18
Южная Корея	140	2,23
Италия	115	1,83
Россия	50	0,79
Польша	25	0,40
Румыния	10	0,16

* Обзорная статья



Эпоксидат разделяется дистилляцией на рецикловый поток пропилена, оксида пропилена и кубовый продукт, разгоняемый при неглубоком вакууме на «легкую» и «тяжелую» фракции. Тяжелая фракция эпоксидата является отходом, содержащим продукты побочных реакций окисления и отработанный молибденовый катализатор, и в дальнейшем направляется на огневое обезвреживание или на регенерацию катализатора. Количество отхода в мировом производстве оксида пропилена составляет более 1 млн. т/год.

В составе тяжелой фракции эпоксидата изобутиенового варианта содержатся муравьиная, уксусная и изомасляная кислоты, метиловый и изопропиловый спирты, ацетон, ацетальдегид, *трет*-бутиловый эфир пропиленгликоля, высококипящие смолистые соединения, а также 0,4-0,8 % масс. молибдена [3]. При стирольном варианте процесса из тяжелой остаточной фракции эпоксидата побочные продукты окисления и отработанный молибденовый катализатор удаляются промывкой раствором каустической соды с образованием щелочного отхода (ЩО), содержащего натриевые соли карбоновых кислот C₁-C₄, бензойных кислот, фенолов, а также МФК, ацетофенон (АЦФ), ацетальдегид, бензальдегид, смолистые соединения и молибден 0,1-0,3 % масс. в виде молибдата натрия [4]. Использование раствора каустической соды имеет ряд недостатков: для удаления фенолов требуются высокие значения pH 12-13, значительные потери эпоксидата, необходимость уничтожения больших объемов отработанного щелочного потока. На каждые 100 тыс. т оксида пропилена образуется до 25 тыс. т отхода.

В патенте [5] предлагается на стадии ще-

лочной промывки заменить раствор каустической соды карбонатом натрия. В этом случае значение pH < 10, потери оксида пропилена уменьшаются на 0,5 %, карбонат-анионы действуют как деэмульгаторы образования эмульсий, вследствие чего органическая фаза не загрязняется металлом. Из-за невысокой растворимости карбоната натрия снижается количество промывной воды, объем стоков уменьшается на 50 %, расход свежей щелочи снижается на 1/3. Оставшиеся этилфенолы и фенолы из МФК-фракции перед дегид-

ратацией удаляются обработкой анионитом, увеличивается селективность по стиролу на 0,6 % и улучшаются экономические показатели процесса.

Значительное число публикаций [6-9, 11-17, 23-36] посвящено усовершенствованию процесса эпоксидирования олефинов, регенерации молибденового катализатора и утилизации получаемых отходов. Тяжелые фракции эпоксидата изобутиенового и стирольного вариантов отличаются не только по составу, но и по способам их переработки. Остаточная фракция изобутиенового варианта более легкая, не загрязненная смолистыми соединениями, извлечение молибдена осуществляется легче, а молибденсодержащий осадок получается более концентрированным и чистым. При стирольном варианте процесса отход более сложный по составу, его трудно утилизировать, наиболее экологически опасен, в промышленных условиях уничтожается огнем обезвреживанием, загрязняя окружающую среду молибденовыми соединениями и продуктами сгорания.

Молибден является высокотоксичным металлом, нормами СанПиН определен ПДК для атмосферного воздуха не более 4 мг/м³, для почвы 0,2-0,5 мг/кг, для питьевой воды не более 0,25 мг/л.

Задача комплексной переработки получаемых отходов с целью регенерации молибдена и выделения полезных продуктов особенно актуальна в последние годы, так как возник дефицит металлического молибдена, и ужесточились требования по экологии. В настоящее время удовлетворение потребностей внутреннего рынка России в молибдене в основном осуществляется за счет импорта из-за рубежа. Получение молибдена путем утилизации отходов позволит снизить зависимость ОАО «Нижекамскнефтехим» от практи-

чески монопольного производителя в России – ОАО «Победит» (г. Владикавказ) и зарубежных производителей.

Для извлечения молибдена и переработки органической части отхода применяются различные физические и химические методы: ионообменные, адсорбционные, экстракционные, осаждения, выпаривания.

РЕГЕНЕРАЦИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ ЭПОКСИДАТА ИЗОБУТЕНОВОГО ВАРИАНТА ХАЛКОН-ПРОЦЕССА

Эпоксидирование пропилена гидропероксидом *трет*-бутила осуществляется в присутствии алкиленгликоля молибденила, получаемого нагреванием молибдата аммония в среде этиленгликоля или пропиленгликоля [6]. Катализатор загружается в количестве 0,02-0,06 % масс. (200-600 ppm) молибдена на исходную смесь, в остаточной фракции концентрация молибдена составляет 0,4-0,8 % масс. (4000-8000 ppm). Для полного осаждения молибдена содержание его не должно превышать 8000 ppm, при большем содержании молибдена тяжелую фракцию необходимо разбавлять *трет*-бутиловым спиртом.

Предложенные способы [7-9] регенерации молибдена основываются на взаимодействии молибдена с аммиаком или его водными растворами с образованием молибдатов аммония. Тяжелую остаточную фракцию прокачивают при температуре 260 °С до трехокиси молибдена, растворяют в водном растворе аммиака для образования молибденовокислого аммония, обрабатывают многоатомным спиртом с образованием сложного молибденсодержащего эфира. Например, при использовании 2,3-диметилбутандиола реакция протекает при 80 °С и невысоком давлении [7]. После обработки тяжелой фракции эпоксида аммиаком и удаления молибденсодержащего осадка фильтрат с остаточным содержанием молибдена 300-500 ppm при 100 °С и давлении 7 МПа пропускается через слой адсорбента – аморфного силиката магния, содержание молибдена в элюате не превышает 20 ppm [8]. Предложен способ насыщения остаточной фракции избыточным количеством аммиака 200 моль/г-атом молибдена при температуре 250 °С и давлении 20 МПа в течение 0,2 ч, достигается полное осаждение молибдена в виде твердого осадка, содержащего 40-60 % молибдена и используемого в процессе получения катализатора [9]. В органической фазе остается менее 100 ppm молибдена.

В реакторе с мешалкой и обогревом при температуре 250 °С и давлении 20 МПа через тяжелую остаточную фракцию в течение 2 ч про-

пускают водород в избытке по отношению к молибдену 5-200 моль/г-атом, содержание молибдена в осадке достигает 40-58 % [3]. Осадок может быть использован для восстановления металлического молибдена или для приготовления свежего молибденового катализатора. Остаточное содержание молибдена в фильтрате составляет 10-100 ppm. Фильтрат может быть использован как котельное топливо или подвергнут вакуумной перегонке для извлечения дополнительного количества *трет*-бутилового спирта и гидропероксида *трет*-бутила.

Представлено значительное количество изобретений, в которых молибден из тяжелой фракции осаждается водой. Вода действует как осаждающий агент и замещает лиганды в координационной сфере молибдена на оксо-группы с образованием комплексов с незначительной растворимостью в органической среде [10]:



Для поддержания смеси в жидком состоянии при давлении 3 МПа в тяжелую фракцию добавляют воду в количестве 2,5-5 % масс. и нагревают до 225 °С в присутствии инертного газа, 90 % молибдена осаждается в виде твердого осадка [11]. Также при осуществлении жидкофазного процесса в остаточную фракцию добавляют 10 % масс. воды и нагревают до 250 °С, в виде твердого осадка выпадает до 40 % молибдена [12]. Выделенный молибденсодержащий осадок используют для приготовления катализатора эпоксидирования, или после взаимодействия с органической кислотой получают катализатор окисления в производстве спиртов.

Предложен способ осаждения молибдена в виде сульфидов [13]. Отработанный катализаторный раствор экстрагируют при определенных условиях водой без добавления кислоты или основания, образовавшуюся двухфазную систему разделяют на богатую молибденом водную фазу и органическую фазу. При нагревании водной фазы в присутствии сероводорода или сульфида натрия при соотношении к молибдену 1 : 10 осаждается трисульфид молибдена. Степень осаждения молибдена при нагревании до 50 °С в течение 1 ч при атмосферном давлении составляет по подсчету авторов 32 %, под вакуумом при нагревании до 100 °С в течение 1 ч – 72 %, а без нагрева в течение 16 ч – 53 %.

Для полного удаления молибденового катализатора из отработанного потока используют слабоосновные анионообменные смолы, остаточное содержание молибдена в сточных водах менее

0,5 ppm [14]. Регенерируют анионит водным раствором гидрооксида аммония, образовавшийся молибдат аммония нагревают в среде этилен- или пропиленгликоля и получают свежий катализатор. Вязкий смолистый кубовый остаток используют в виде экологически чистого котельного топлива.

Для извлечения отработанного молибденового катализатора процесса эпексидирования широко используются экстракционные методы: описаны два способа извлечения молибдена из остаточной фракции с содержанием молибдена 0,2-0,8 % экстракцией водными растворами минеральных кислот (серной, соляной, азотной, фосфорной и их смесями) и щелочей (гидроокись калия, натрия, аммония и их смесями) [15]. В первом случае трехступенчатой экстракцией при объемной кратности остаточной фракции к экстрагенту равной 4, 10, 20, степень извлечения молибдена составляет не менее 90 %. Из экстрактного раствора выпаривается вода и образующийся осадок прокаливается до оксида молибдена. Во втором варианте предлагается из остаточной фракции отогнать летучие органические соединения до образования вязкого воскообразного остатка с содержанием 2-4 % масс. молибдена, или твердого остатка с содержанием 4-7 % масс. молибдена. При осуществлении четырехступенчатой экстракции при объемном отношении экстрагента к остатку равном 5-15 молибден полностью извлекается.

Для разработки промышленной технологии утилизации экологически опасного отхода процесса эпексидирования пропилена очень важно предусмотреть комплексную переработку отхода. Учитывая уникальность состава органической части отхода необходимо регенерировать отдельные ценные компоненты. Например, фильтрат, состоящий из органической фазы с остаточным содержанием молибдена менее 100 ppm, поступает в пленочный испаритель, в котором при температуре 100-330 °C и давлении 13 кПа – 0,1 МПа с верха удаляется до 80-95 % конденсата [16]. В аппарате щетками или механическими лопатками создаются турбулентные потоки, улучшающие процесс испарения легких углеводородов. Для предотвращения образования аммонийных солей в верхней фракции в линию подачи фильтрата впрыскивается до 3 % воды. Верхняя фракция, свободная от молибдена, может быть использована в качестве печного топлива или для получения дополнительного количества легких углеводородов. Кубовый остаток, представляющий молибденовый концентрат, может быть растворен в органическом растворителе и направлен в зону реакции эпексидирования в качестве свежего катализатора, или охлажден специальным

способом до превращения в твердое хрупкое вещество, из которого после дробления регенерируется молибден [17].

РЕГЕНЕРАЦИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ ЭПОКСИДАТА СТИРОЛЬНОГО ВАРИАНТА ХАЛКОН-ПРОЦЕССА

Стирольный вариант Халкон-процесса реализован в России на ОАО «Нижекамскнефтехим», в настоящее время выпускающего до 70 тыс. т оксида пропилен и 170 тыс. т стирола в год (проектная мощность 50 и 138 тыс. т/год). Большая часть собственных потребностей России в оксиде пропилен покрывается за счет импорта.

В 2007 г. мировой выпуск стирола превысил 26 млн. т. В основном стирол получают каталитическим дегидрированием этилбензола, альтернативный способ – каталитическая дегидратация МФК, образующегося в процессе совместного получения оксида пропилен и стирола. Удельная доля стирола, выпускаемого по данной технологии, в России составляет около 30 %, в США – 23 % [18]. В 2009 г. доля процесса в мировом производстве стирола составила 20 %, оксида пропилен – 35 %. На сегодняшний день процесс совместного получения оксида пропилен и стирола является наиболее экономически выгодным способом получения этих продуктов, что подтверждается строительством новых заводов в Роттердаме и Сингапуре суммарной мощностью 535 тыс. т оксида пропилен и 1185 тыс. т стирола в год.

Эпексидирование пропилен осуществляется гидропероксидом этилбензола в присутствии гомогенного катализатора, приготовленного взаимодействием металлического молибдена с гидропероксидом этилбензола в среде этилового спирта, катализатор загружается в количестве 0,0048-0,0098 % масс. молибдена на реакционную смесь [19].

Предложенные способы предлагают извлекать молибден экстракцией из тяжелой фракции эпексидата еще до стадии щелочной промывки [20-22]:

1) Раствором пероксида водорода в 0,1-0,5 М серной кислоте при объемном отношении эпексидата к экстрагенту равном 10, температуре 20 °C и времени контакта 1-3 мин, в водную фазу переходит 98-100 % молибдена [20].

2) Смесью 0,1 %-ного водного раствора аммиака с органическим экстрагентом (гептаном, толуолом, хлороформом) при весовом соотношении обрабатываемой массы и экстрагента равном (10-2):1, в водную фазу извлекается 98-100 % молибдена [21]. Экстрагент регенерируется отгонкой из органической фазы, а водный слой поступает в узел получения катализатора для образования комплекса молибдата аммония с щавелевой кислотой.

3) Водным раствором 0,01-2%-ной органической кислоты (муравьиной, уксусной, пропионовой) при объемном отношении кубового остатка к экстрагенту равном 0,05-10, при температуре 10-80 °С и времени контакта фаз от 1 мин до 1 ч, извлечение молибдена составляет 93 % [22]. После упаривания водного экстракта образуется вязкая жидкость, содержащая 5,5 % масс. молибдена и растворяющаяся в органических растворителях, может быть использована для получения катализатора.

Однако в промышленной технологии совместного получения оксида пропилена и стирола для удаления побочных продуктов эпексидирования и отработанного катализатора из реакционной смеси предусмотрена промывка раствором каустической соды, и регенерацию молибдена необходимо осуществлять из отработанного щелочного потока.

Известен метод, когда в щелочной поток добавляют лиганд, например 3,25-3,5 г динатриевой соли этилендиамитетрауксусной кислоты на 1 г молибдена, при pH 5-8 образуются устойчивые комплексы состава $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}\text{H}_{12}\text{C}_{10}\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [23]. Экстракцию молибдена проводят диоксидом углерода (этан-бутановая смесь, пропан-бутановая смесь и др.) при температуре $(1-1,18)T_{\text{кр}}$ и давлении $(1,36-3,4)P_{\text{кр}}$, экстрактивный раствор проходит через дроссельное устройство, давление падает, экстрагент улетучивается, отделенные вещества выпадают в осадок. Концентрация молибдена в осадке 1,09 %, степень извлечения составляет 68,12 %. В экстракторе остается густая смолистая масса, содержащая натриевые соли органических кислот, тяжелые смолы, непрореагировавший лиганд и воду.

Одним из вариантов переработки щелочного отхода является обработка разбавленной серной кислотой при температуре 40-90 °С до $\text{pH} \leq 2$ и разделения образующихся водной и органической фаз [24]. Органическая фаза, загрязненная натрием, не может быть использована как топливо и должна подвергаться переработке. При использовании концентрированной серной кислоты 0,5-1 моль/1 моль натрия образуется суспензия с большой разницей в плотностях между фазами, что облегчает их разделение и улучшает качество органической фазы. Натриевые соли осаждаются в виде кристаллов в водной фазе.

Для извлечения молибдена щелочной поток сжигается, органика полностью сгорает, молибдат и карбонат натрия переходят в водный поток слива печи, который при 10-50 °С подкисляется до $\text{pH} \leq 5$, карбонаты разрушаются и образовавшийся CO_2 удаляется [25]. После первой сту-

пени адсорбции на активированном угле содержание молибдена в водной фазе уменьшается с 1000 ppm до 50 ppm, после адсорбции анионообменной смолой содержание молибдена снижается до 5-10 ppm. Регенерация анионообменной смолы производится промывкой водным раствором щелочи. Предложен второй вариант переработки водной фазы после разрушения карбонатов и удаления CO_2 : при pH 6-9 молибден в водной фазе переводят в молибдат кальция добавлением CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или CaO при соотношении $(\text{Ca}^{2+}):(\text{Mo}) = (3-10):1$, осаждается CaMoO_4 [26].

Экстракция 5%-ным раствором третичного амина в этилбензоле (экстрагент марки ALAMINE-336) снижает молибден в водной фазе с 1000 ppm до 20 ppm [27]. Резэкстракция молибдена проводится 5-10 %-ным раствором аммиака при pH 8-9. Степень извлечения молибдена составляет 97-99 %. Регенерация экстрагента от фенольных соединений, отравляющих экстрагент, проводится 15 %-ным раствором каустической соды при pH 11-12. После 22 циклов третичный амин эффективно удаляет более 98 % молибдена. Из резэкстрактного раствора молибден осаждается любыми доступными способами. Авторами [28] для извлечения молибдена были использованы нейтральные экстрагенты: АЦФ, трибутилфосфат, нефтяные сульфоксиды. После обработки ЩО 5 М раствором соляной кислоты, из водной фазы с содержанием 0,9 г/л молибдена при температуре 20 °С и объемном отношении равном 1 за одну ступень экстракции удалось извлечь нефтяными сульфоксидом 99,1 % молибдена, трибутилфосфатом – 90,7 %, АЦФ – 80,5 %. Экспериментальные данные подтверждены квантово-химическими расчетами экстракционной способности исследованных экстрагентов. АЦФ является побочным продуктом процесса эпексидирования пропилена, химически стабилен и легко регенерируется, разработана четырехстадийная технология регенерации молибдена из ЩО [29, 30]. После обработки ЩО 5 М раствором соляной кислоты при объемном соотношении 1: 4 в водную фазу извлекается 95,6 % молибдена с содержанием 0,5-0,9 г/л. Противоточная шестиступенчатая экстракция молибдена осуществляется АЦФ с добавлением 20 % об. керосина при температуре 20-30 °С и объемной кратности водной фазы к экстрагенту равной 3. Форма существования Мо (VI) в растворах сильно зависит от кислотности среды [31]. В растворах с pH 2-3, молибден (VI) присутствует в формах парамолибдат- $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ и метамолибдат-ионов $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. В сильноокислых растворах молибден (VI) образует оксокатионы MoO_2^{2+} , склонные к

олигомеризации с образованием полиядерных ионов, таких как $\text{Mo}_x\text{O}_{3x-1}^{2+}$. АЦФ экстрагирует молибден из солянокислых растворов по гидратно-сольватному механизму в составе оксохлорокомплексов $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3(\text{АЦФ})]^+ [\text{MoO}_2\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ [30]. Содержание молибдена в рафинатном растворе менее 1 мг/л, степень извлечения 99,9 %. Реэкстракция осуществляется при 50 °С в две ступени: подкисленной водой и 2 %-ным раствором аммиака. Общая степень извлечения молибдена в реэкстрактный раствор составляет 99,5 %, содержание молибдена 0,9-1,2 г/л. Экстрагент регенерируется обработкой 15 %-ным раствором каустической соды, отработанный раствор щелочи возвращается на стадию щелочной промывки тяжелой фракции эпоксида, а регенерированный экстрагент подается на экстракцию. После 25 циклов экстракционная способность АЦФ по молибдену остается равной 98 %. В реэкстрактный раствор добавляется сульфид или гидросульфид натрия с 20%-ным избытком, молибден осаждается в виде темно-коричневых хлопьев трисульфида молибдена, которые отфильтровываются. Степень осаждения молибдена составляет 99,9%, содержание молибдена в фильтрате менее 1 мг/л.

В качестве заменителя сульфида натрия предложено использовать сернисто-щелочные стоки с высоким содержанием сероводорода, образующиеся на нефтехимических предприятиях. Трудность утилизации и переработки сернисто-щелочных стоков определяется высоким уровнем сульфидов, превосходящим ПДК в 200 и более раз, не позволяющим направлять стоки на биохимическую очистку [32]. При обработке сернисто-щелочных стоков серной кислотой концентрация сульфидной серы снижается на 90-92 %, а сероводород может быть использован в технологических процессах. Для осаждения молибдена из реэкстрактного раствора были использованы сернисто-щелочные стоки, получаемые при очистке газов пиролиза от сернистых соединений, с содержанием Na_2S 10-25 г/л [33]. Степень осаждения молибдена из реэкстрактного раствора с использованием сернисто-щелочных стоков равна 99,7 %.

В упрощенном варианте извлечения молибдена щелочной отход обрабатывается раствором серной кислоты (120 г/л) при объемном соотношении от 1:1,5 до 1:2 [34]. Водную фазу с содержанием молибдена 0,9-1,0 г/л нейтрализуют до pH 7, приливают раствор гидросульфида натрия с 20 %-ным избытком и осаждают трисульфид молибдена. После отделения осадка молибден в фильтрате отсутствует, степень извлечения молибдена из ЩО составляет 98 %.

Органическая фаза подвергается дальнейшей переработке, предлагаются два способа [35]:

1) Добавляется катализатор – *n*-толуолсульфокислота и смесь разделяется при 120-220 °С и давлении 0,01 МПа с образованием МФК и стирола, которые отделяются дистилляцией от тяжелых компонентов.

2) Органическая фаза подается в пленочный испаритель, где отделяется ~ 40 % летучей верхней фракции, которая может подаваться на стадию дегидратации МФК с образованием дополнительного количества стирола. Тяжелые компоненты после разделения используются как печное топливо.

С применением газожидкостной хроматографии, потенциометрического и кондуктометрического методов анализа определен состав органической фазы ЩО: содержание низших карбоновых кислот равно 0,94 моль/кг, бензойной и алкилбензойных кислот – 1,88 моль/кг (230 г/кг, 23,4 % масс.), содержание фенолов равно 1,89 моль/кг (178 г/кг) [4].

Содержание бензойной кислоты в ЩО составляет примерно 5 % масс. Бензойная кислота является ценным продуктом и может быть применена в качестве антифризной присадки, в органическом синтезе, а также является хорошим антисептиком. Из органической фазы противоточной пятиступенчатой экстракцией водой при 90-95 °С извлекается ~ 90 % бензойной кислоты, содержание бензойной кислоты в продукте достигает 90,8 % масс. [35, 36].

ВЫВОДЫ

Анализ методов и технологий по утилизации молибденсодержащих органических отходов показал множественность подходов и разработок в этой области, что говорит об актуальности проблемы утилизации подобных отходов и высокой экологической нагрузке, создаваемой ими на окружающую среду. Постоянное появление новых разработок говорит о недостаточном уровне существующих технологий и острой необходимости проведения научно-исследовательских работ, направленных на решение данной проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лебедев Н.Н.** Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1988. 592 с.;
Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. M.: Khimiya. 1988. 592 p. (in Russian).
2. **Фарберов М.И., Стожкова Г.А., Бондаренко А.В.** // Нефтехимия. 1971. Т. 11. Вып. 4. С. 578-582;
Farberov M.I., Stozhkova G.A., Bondarenko A.V. // Neftekhimiya. 1971. V. 11. N 4. P. 578-582 (in Russian).

3. William A. Smith, Robert A. Meyer, Edward T. Marquis. Patent EP N 0515115 A 2. 1992.
4. Зарифьянова М.З., Радусhev А.В., Константинова А.В., Гусев В.Ю., Николаева Е.В. // Вестник Казанского технологического ун-та. 2006. Вып. 4. С. 26-31; Zarifyanova M.Z., Radushev A.V., Konstantinova A.V., Gusev V.Yu., Nikolaeva E.V. // Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ. 2006. N 4. P. 26-31 (in Russian).
5. Rajendra S. Albal, Robert N. Cochran, T. Ben Hsu. Patent US N 5171868. 1992.
6. Edward T. Marguis, Kenneth P. Keating, John R. Sanderson, William A. Smith. Patent US N 4626596. 1986.
7. Jean Maurin. Patent US N 3931044. 1976.
8. Meyer R.A., Marquis E.T. Patent US N 5093509. 1992.
9. Meyer R.A., Marquis T.E. Patent US N 5101052. 1992.
10. Sweed N.H. Patent US N 4455283. 1984.
11. Poenisch R.B. Patent US N 4485074. 1984.
12. Bruce I.H. Patent US N 4598057. 1986.
13. Taylor P.D., Mocella M.T. Patent US N 4317801. 1982.
14. Kelly M.D. Patent US N 2004/0138482 A1. 2004.
15. Barry H., Hallada C., Khuri A. Patent US N 3763303. 1973.
16. Huckins H., Herzog S., Levine I. Patent US N 3819663. 1974.
17. Marquis E.T., Payton H.F., Meyer R.A. Patent US N 5336790. 1994
18. Каралин Э.А. Управление стадиями дегидратации метилфенилкарбинола и гидрирования ацетофенона в технологии совместного получения оксида пропилена и стирола. Автореф. дис. ... д.т.н. Казань: Казанский гос. технологич. ун-т. 2007. 42 с.; Karalin E.A. Controlling with stapes of dehydration of methylphenylcarbinol and hydrogenation of acetophenone in technology of joint production of propylene oxide and styrene. Extended abstract of dissertation for doctor degree on technical sciences. Kazan. KSTU. 2007. 42 p. (in Russian).
19. Елиманова Г.Г. Синтез и модификация молибденовых катализаторов эпоксидирования олефинов. Автореф. дис. ... к.х.н. Казань: Казанский гос. технологич. ун-т. 2002. 17 с.; Elimanova G.G. Synthesis and modification of the molybdenum catalysts for olefin epoxydation. Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical sciences. Kazan. KSTU. 2002. 17 p. (in Russian).
20. Яцимирский К.Б., Белоусов В.М., Филиппов А.П., Конишевская Г.А., Ошин Л.А., Шаховцева Г.А., Гриненко С.Б. А.С. 858912 РФ // Б.И. 1981. № 32. С. 49; Yatsimirskiy K.B., Belousov V.M., Filippov A.P., Konishevskaya G.A., Oshin L.A., Shakhovtseva G.A., Grinenko S.B. RF IC 858912 // B.I. 1981. N 32. P. 49 (in Russian).
21. Хчеян Х.Е., Алферова И.К., Павличев А.Ф. А.С. 419238 РФ // Б.И. 1974. № 10. С. 12; Khcheyan Kh.E., Alferova I.K., Pavlichev A.F. RF IC 419238 // B.I. 1981. N 10. P. 12 (in Russian).
22. Петухов А.А., Беляев В.А., Ржевская Н.Н., Бушин А.Н., Ирхина В.Т. А.С. 491398 РФ // Б.И. 1975. № 42. С. 16; Petukhov A.A., Belyaev V.A., Rzhetskaya N.N., Bushin A.N., Irkhina V.T. RF IC 491398 // B.I. 1975. N 42. P. 16 (in Russian).
23. Сагдеев А.А., Каюмов Р.А., Петухов А.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Билалов Т.Р., Якушев И.А., Яруллин Р.С. Патент РФ № 2367609. 2009; Sagdeev A.A., Kayumov P.A., Petukhov A.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Bilalov T.R. RF Patent. N 2367609. 2009 (in Russian).
24. Dubner W.S. Patent US N 5276235. 1994.
25. Albal R.S., Evans T.I., Wentzheimer W.W., Donn A.M., Gelb M. Patent US N 5731446. 1998.
26. Thomas E.I., Stephen H.H. Patent US N 5585077. 1996.
27. Tim W.T., Lawrence C.M.. Patent US N 5439657. 1995.
28. Зарифьянова М.З., Константинова А.В., Николаева Е.В., Харлампиди Х.Э. // Вестник Казанского технологического ун-та. 2006. Вып. 1. С. 198-201; Zarifyanova M.Z., Konstantinova A.V., Nikolaeva E.V., Kharlampidi Kh.E. // Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ. 2006. N 1. P. 198-201 (in Russian).
29. Жамалутдинова Г.Р. Извлечение молибдена из продуктов каталитического эпоксидирования пропилена гидропероксидом этилбензола. Автореф. дис. ...к.т.н. Казань: Казанский гос. технологич. ун-т. 2003. 16 с.; Zhamalutdinova G.R. Extraction of molybdenum from products of the catalytic epoxydation of propylene with ethylbenzene hydroperoxide. Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical sciences. Kazan. KSTU. 2003. 16 p. (in Russian).
30. Зарифьянова М.З., Константинова А.В., Мирошкин Н.П., Харлампиди Х.Э., Жамалутдинова Г.Р. // Вестник Казанского технологического ун-та. 2007. Вып. 3-4. С. 44-49; Zarifyanova M.Z., Konstantinova A.V., Miroshkin N.P., Kharlampidi Kh.E., Zhamalutdinova G.R. // Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ. 2007. N 3-4. P. 44-49 (in Russian).
31. Антонов А.В., Ищенко А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 113-116; Antonov A.V., Ishchenko A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 113-116 (in Russian).
32. Мазуркова А.Р., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Цадкин М.А., Гимаев Р.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 103-104; Mazurkova A.R., Badikova A.D., Kudasheva F.Kh., Tsadkin M.A., Gimaev R.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 2. P. 103-104 (in Russian).
33. Бусыгин В.М., Гильманов Х.Х., Гильмутдинов Н.Р., Багавиев А.Б., Сафин Д.Х., Шепелин В.А., Зарифьянова М.З., Харлампиди Х.Э., Константинова А.В., Мирошкин Н.П., Батыршин Н.Н., Елиманова Г.Г. Патент РФ № 2268885. 2006; Busygin V.M., Gil'manov Kh.Kh., Gil'mutdinov N.R., Bagaviev A.B., Safin D.Kh., Shenelin V.A., Zarifyanova M.Z., Kharlampidi Kh. E., Konstantinova A.V., Miroshkin N.P., Batyrshin N.N., Elimanova G.G. RF Patent. N 2268885. 2006 (in Russian).
34. Зарифьянова М.З., Харлампиди Х.Э., Мирошкин Н.П., Константинова А.В. Патент РФ № 2335499. 2008; Zarifyanova M.Z., Kharlampidi Kh. E., Miroshkin N.P., Konstantinova A.V. Patent RF. N 2335499. 2008 (in Russian).
35. Dubner W.S., Cochran R.N. Patent US № 5210354. 1993.
36. Зарифьянова М.З., Радусhev А.В., Константинова А.В., Богомазова Г.С., Николаева Е.В. // Вестник Казанского технологического ун-та. 2006. Вып. 4. С. 37-40; Zarifyanova M.Z., Radushev A.V., Konstantinova A.V., Bogomazova G.S., Nikolaeva E.V. // Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ. 2006. N 4. P. 37-40 (in Russian).

Лаборатория переработки нефти и природных битумов,
кафедра общей химической технологии

Т.Н. Хамаганова

ТРОЙНЫЕ БОРАТЫ ИТТЕРБИЯ С БАРИЕМ И СТРОНЦИЕМ

(Байкальский институт природопользования СО РАН)

e-mail: khamaganova@binm.bscnet.ru

Методом твердофазных реакций синтезированы фазы переменного состава в системе $Ba_{3-x}Sr_xYb(BO_3)_3$. Рентгенографически (автодифрактометр D8 Advance Bruker, $\lambda Cu K_\alpha$) установлено образование двух рядов твердых растворов. Определены кристаллографические характеристики тройных фаз.

Ключевые слова: тройные оксидные системы, кристаллическая структура, рентгенофазовый анализ, фазы переменного состава

Сложные кислородные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) могут представлять интерес для различных областей практики [1-3].

Структурные особенности боратных анионов позволяют рассматривать бораты РЗЭ как полифункциональные материалы с лазерными, нелинейно-оптическими и люминесцентными свойствами, обладающие высокой химической и термической устойчивостью. Известны минилазеры без заметного концентрационного тушения люминесценции и значительными коэффициентами усиления, с непрерывным излучением в синезеленой области спектра [4, 5].

В тройных оксидных системах $MO - B_2O_3 - R_2O_3$, $M = Ba, Sr$; R - РЗЭ получены двойные бораты состава $M_3R(BO_3)_3$, существующие в двух полиморфных модификациях [6-10]. Бораты стронция $Sr_3Yb(BO_3)_3$, где R - РЗЭ, Y, Sc , а также бариевые аналоги с элементами начала ряда РЗЭ отнесены к высокотемпературной (α) форме с тригональной сингонией, пр.гр. $R\bar{3}$, $Z = 6$. Для бариевых соединений $Ba_3TR(BO_3)_3$ с тяжелыми РЗЭ ($R = Ho-Lu, Y, Sc$) характерна низкотемпературная (β) форма с гексагональной сингонией, пр. гр. $P6_3cm$, $Z = 6$.

По результатам расшифровки структуры $Ba_3Yb(BO_3)_3$ [8] два атома Yb занимают разные кристаллографические позиции с октаэдрической координацией по кислороду. Атомы Ba локализованы в четырех типах 9-вершинников. Три атома B расположены в плоских изолированных треугольниках из атомов кислорода. Слои Ba -девятивершинников чередуются в плоскости (001) и скрепляются в трехмерный каркас посредством Yb -октаэдров и BO_3 -групп.

Исследование монокристаллов этого соединения методом ГВГ [11] показало наличие у него обратимого фазового перехода первого рода и нелинейности. Согласно полученным результатам борат $Ba_3Yb(BO_3)_3$ может быть отнесен к новым оптическим материалам класса B по Курцу [12]. Коэффициент пьезоэлектрической активности монокристалла этого соединения [8] в сочетании с фазовым переходом первого рода позволяет прогнозировать сегнетоэлектрические свойства в согласии с полярной группой. Поэтому представляет интерес расширить число фаз с ацентричной структурой $Ba_3Yb(BO_3)_3$ путем варьирования составом катионов, в частности, замещая катионы Ba^{2+} на Sr^{2+} .

Цель настоящей работы – синтез и рентгенографическое исследование твердых растворов $Ba_{3-x}Sr_xYb(BO_3)_3$, установление области растворимости катионов Sr в ацентричной структуре $Ba_3Yb(BO_3)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействия в системе $Ba_{3-x}Sr_xYb(BO_3)_3$ исследовали методом твердофазных реакций в температурном интервале 600-1000°C. В качестве исходных компонентов использовали предварительно прокаленные карбонаты бария и стронция квалификации «ос.ч.», оксид иттербия с содержанием основного вещества не менее 99.99% и борную кислоту марки «х.ч.». Для исследования результатов высокотемпературного взаимодействия состав образцов в системе варьировали в интересующей нас области через $x = 0.1-0.2$. Ступенчатый отжиг стехиометрических количеств реакционных смесей проводили в Pt тиглях на воздухе с

многократной промежуточной гомогенизацией. Полноту протекания реакций контролировали рентгенофазовым анализом (РФА). Съемку образцов синтезированных фаз выполняли в камере-монокроматоре Гинье FR – 552 (Cu K α -излучение, Ge – внутренний стандарт) и на автодифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (λ Cu K α , графитовый монокроматор). Монофазные образцы двойных боратов бария-иттербия и стронция-иттербия, а также фазы переменного состава были получены 30-40 часовым отжигом при 1000°C. Рентгенограммы некоторых из них приведены на рисунке. Параметры элементарных ячеек уточняли индифицированием рентгенограмм, снятых в интервале углов 10°<2 θ <60°. Уточнение выполняли методом наименьших квадратов (МНК) по оригинальной программе.

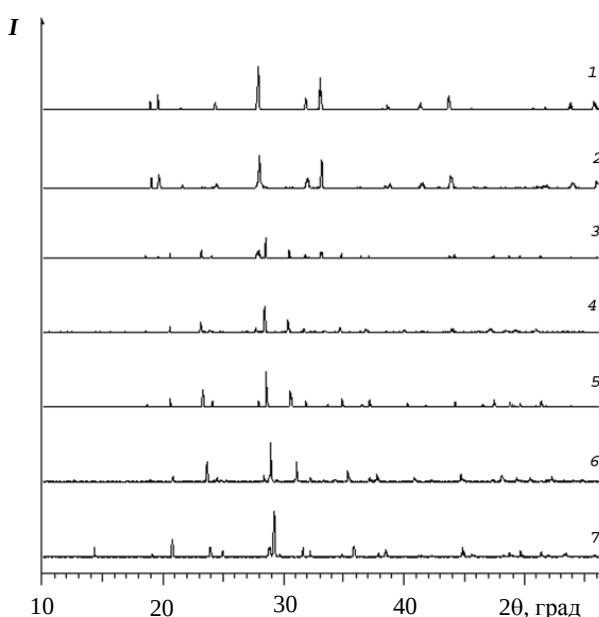


Рис. Порошкограммы некоторых твердых растворов в Ba $_{3-x}$ Sr $_x$ Yb(BO $_3$) $_3$. 1 – (x = 0); 2 – (x = 0.4); 3 – (x = 0.8); 4 – (x = 2.0); 5 – (x = 2.5); 6 – (x = 2.8); 7 – (x = 3.0)

Fig. Powder X-ray diffraction patterns of the some solid solutions in Ba $_{3-x}$ Sr $_x$ Yb(BO $_3$) $_3$. 1 – (x = 0); 2 – (x = 0.4); 3 – (x = 0.8); 4 – (x = 2.0); 5 – (x = 2.5); 6 – (x = 2.8); 7 – (x = 3.0)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Крайние члены системы Ba $_3$ Yb(BO $_3$) $_3$ (x = 0) и Sr $_3$ Yb(BO $_3$) $_3$ (x = 3) кристаллизуются в разных структурных типах с пр.гр. Р 6 $_3$ cm и R $\bar{3}$, соответственно [6-10]. В обоих структурных типах атомы щелочноземельного элемента (Ba, Sr) имеют одинаковое кислородное окружение с КЧ = 9. Природа катионов, близость размеров и характер химической связи позволяют ожидать образования твердых растворов замещения на основе соответствующих двойных боратов бария и стронция.

Таблица 1

Результаты индифицирования порошка Ba $_{2.8}$ Sr $_{0.2}$ Yb(BO $_3$) $_3$ (пр.гр. Р 6 $_3$ cm)
Table. 1. Results of identification of Ba $_{2.8}$ Sr $_{0.2}$ Yb(BO $_3$) $_3$ powder

I/I $_0$, %	d, Å	10 4 /d 2 $_h$	h k l	10 4 /d 2 $_B$
< 1	6.02	275	0 1 2	281
20	4.71	451	1 1 0	452
30	4.55	483	1 1 1	487
3	4.38	521	0 0 4	526
3	4.15	581	1 1 2	583
1	3.871	667	0 1 4	674
15	3.663	745	1 1 3	748
100	3.204	974	1 1 4	978
40	3.021	1095	1 2 1	1091
35	2.808	1268	1 1 5	1273
70	2.716	1355	1 2 3	1355
2	2.473	1635	1 1 6	1635
8	2.331	1840	2 2 1	1846
15	2.181	2103	0 0 8	2103
< 1	2.114	2238	1 2 6	2239
30	2.069	2336	2 2 4	2338
1	1.984	2540	0 3 6	2543
2	1.948	2635	2 2 5	2635
2	1.793	3110	1 1 9	3110
2	1.769	3196	1 4 0	3198
8	1.700	3460	0 3 8	3460
10	1.643	3704	1 2 9	3701
5	1.565	4083	3 3 0	4083

Анализ рентгенограмм фаз в области составов богатых Ba 0.1≤x≤0.4 показал, что все они проявляют сходство с рентгенограммой бората бария - иттербия. В соответствии с этим индифицирование рентгенограмм образцов, попадающих в область этих составов, выполняли по кристаллографическим данным Ba $_3$ Yb(BO $_3$) $_3$ [8]. Результаты индифицирования порошка Ba $_{2.8}$ Sr $_{0.2}$ Yb(BO $_3$) $_3$ приведены в табл. 1. Характер расположения рефлексов на порошкограммах образцов составов 0.5≤x≤2.8 близок к двойному борату стронция-иттербия. Рентгенограммы образцов из этого концентрационного интервала проиндифицированы в пр. гр. R $\bar{3}$. В табл. 2 приведены результаты индифицирования порошка Ba $_2$ SrYb(BO $_3$) $_3$. По результатам РФА область растворимости атомов стронция в ацентричной бариевой структуре в изученном интервале концентраций узка и находится в пределах 0.1≤x≤0.4. В указанном интервале концентраций твердые растворы сохраняют гексагональную симметрию кристаллической структуры Ba $_3$ Yb(BO $_3$) $_3$. В остальной области составов 0.5≤x≤2.9 твердые растворы реализуют ромбоэдрическую симметрию структуры, характерную для Sr $_3$ Yb(BO $_3$) $_3$. В табл. 3 приведены параметры элементарных ячеек двойных боратов бария

(стронция) и некоторых твердых растворов на их основе. Как видно из данных табл. 3, параметры решеток полученных фаз монотонно убывают с ростом концентрации в пределах реализации структурных типов. Изменение параметров элементарных ячеек и их объемов показало образование во всем концентрационном интервале двух рядов твердых растворов.

Таблица 2
Результаты индентирования порошка $\text{Ba}_2\text{SrYb}(\text{BO}_3)_3$
(пр.гр. $R\bar{3}$)

Table 2. Results of identification of $\text{Ba}_2\text{SrYb}(\text{BO}_3)_3$ powder				
I/I_0	$d, \text{\AA}$	$10^4/d^2_{\text{э}}$	h k l	$10^4/d^2_{\text{в}}$
18	4.78	438	0 2 1	438
18	4.32	536	0 1 2	536
54	3.83	680	2 1 1	681
18	3.70	727	0 3 0	729
17	3.207	972	2 2 0	972
100	3.127	1023	1 2 2	1022
52	2.929	1166	1 3 1	1167
13	2.810	1266	1 1 3	1266
13	2.666	1407	4 0 1	1410
38	2.576	1507	3 1 2	1508
27	2.456	1658	3 2 1	1654
22	2.426	1699	1 4 0, 4 1 0	1701
9	2.241	1991	2 3 2	1994
13	2.049	2382	2 4 1	2382
9	1.954	2619	5 1 1	2624
20	1.919	2715	4 2 2	2720
11	1.868	2866	1 3 4	2866
16	1.838	2960	1 5 2	2960
41	1.715	3410	1 2 5	3408
4	1.703	3448	3 4 2	3451
3	1.670	3586	1 6 1	3586
6	1.567	4073	3 5 1, 7 0 1	4078
5	1.549	4168	5 2 3	4168
8	1.522	4318	6 2 1	4323
4	1.376	5283	0 8 1	5283
7	1.364	5376	1 5 5	5376

Таблица 3
Параметры элементарных ячеек полученных соединений
Table 3. Lattice parameters for some synthesized compounds

x	Пр. гр.	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
0	$R\bar{3}cm$	9.3931(8)	17.476(3)	1335.3
0.2	$R\bar{3}cm$	9.391(3)	17.455(4)	1333.1
0.4	$R\bar{3}cm$	9.369(1)	17.418(7)	1324.0
0.5	$R\bar{3}$	12.887(2)	9.423(3)	1355.2
0.8	$R\bar{3}$	12.842(3)	9.388(4)	1340.8
1.0	$R\bar{3}$	12.828(1)	9.377(2)	1336.3
2.0	$R\bar{3}$	12.671(3)	9.285(5)	1291.0
2.5	$R\bar{3}$	12.578(2)	9.248(3)	1267.0
3.0	$R\bar{3}$	12.371(2)	9.324(3)	1235.7

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что замена катионов Ba^{2+} на Sr^{2+} лишь в области концентраций $0.1 \leq x \leq 0.4$ приводит к образованию новых тройных фаз с нецентросимметричной кристаллической структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов Е.И., Борисов А.К., Казанцев В.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9. № 2. С. 269-274;
Krylov E.I., Borisov A.K., Kazantsev V.V. // Izv. AN SSSR. Neorganich. Materialy. 1973. V. 9. N 2. P. 269-274 (in Russian).
2. Федоров Н. Ф., Мельникова О. В., Сморода Т.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. Вып. 11. С. 1658-1661;
Fedorov N.F., Mel'nikova O.V., Smoroda T.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1976. V. 19. N 11. P. 1658-1661 (in Russian).
3. Yan J. F., Hong H. Y.-P. // Mat. Res. Bull. 1987. V. 22. P. 1347-1353
4. Gaume R., Haumesser P.-H., Antic-Fidancan E., Porcher P., Viana B., Vivien D. // J. Alloys Compd. 2002. V.341. P. 160-164.
5. Druon F., Chenais S., Raybaut P., Balembois F., Georges P., Gaume R., Aka G., Viana B., Mohr S., Korf D. // Optics Letters. 2002. V. 27. P. 197-199.
6. Илюхин А.Б., Джуринский Б.Ф. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1625-1630;
Ilyukhin A.B., Dzhurinskiy B.F. // Zhurn. Neorgan. Khimii. 1993. V. 38. N 10. P. 1625-1630 (in Russian).
7. Хамаганова Т.Н., Трунов В.К., Макаревич Л.Г. // Журн. неорган. химии. 1993. Т.38. № 11. С. 1792-1793;
Khamaganova T.N., Trunov V.K., Makarevich L.G. // Zhurn. Neorgan. Khimii. 1993. V. 38. N 11. P. 1792-1793 (in Russian).
8. Хамаганова Т.Н., Трунов В.К. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 1. С. 26-28;
Khamaganova T.N., Trunov V.K. // Zhurn. Neorgan. Khimii. 1997. V. 42. N 1. P. 26-28 (in Russian).
9. Хамаганова Т.Н., Хрущева Н.М., Базарова Ж.Г. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 10. С. 1625-1626;
Khamaganova T.N., Khrushcheva N.M., Bazarova Zh.G. // Zhurn. Neorgan. Khimii. 1999. V. 44. N 10. P. 1625-1626 (in Russian).
10. Khamaganova T.N., Kuperman N.M., Bazarova Zh.G. // J. Solid State Chem. 1999. V. 145. P. 33-36
11. Стефанович С.Ю., Хамаганова Т.Н. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. №1. С. 78-80;
Stefanovich S.Yu., Khamaganova T.N. // Neorgan. Materialy. 2002. V. 38. N 1. P. 78-80 (in Russian).
12. Kurtz S.K., Perry T.T. // J.Appl.Phys. 1968. V. 39. N 8. P. 3798-3813

Н.С. Кожевникова*, С.И. Садовников*, А.А. Урицкая**, А.И. Гусев*

ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ СВИНЦА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(*Институт химии твердого тела УрО РАН,

** Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина)

e-mail: kozhevnikova@ihim.uran.ru

С учетом многоядерных гидроксокомплексов проведен анализ условий образования гидроксида и сульфида металла в водном растворе на примере системы $Pb^{2+} - H_2O$. Области устойчивого образования $Pb(OH)_2$ и PbS рассчитаны для растворов, содержащих гидроксокомплексы и цитратные комплексы свинца. Предложенный метод расчета применим и к другим халькогенидным системам, содержащим ионы металлов, которые образуют одно- и многоядерные гидроксокомплексы.

Ключевые слова: ионные равновесия, многоядерные гидроксокомплексы свинца, система $Pb^{2+} - H_2O$, расчет условий образования $Pb(OH)_2$ и PbS

Химическое осаждение из водных растворов - простой метод получения полупроводниковых нанокристаллических сульфидов металлов в виде квантовых точек, гетеронаноструктур, нанокристаллических пленок и коллоидных растворов. Но в водном растворе, кроме основной реакции сульфидообразования, протекают также побочные реакции образования гидроксидов металлов.

В работе [1] было обнаружено, а затем неоднократно подтверждено [2-4], что образование тонких сульфидных пленок при химическом осаждении из водных растворов диамида тиоугольной кислоты N_2H_4CS происходит только в области устойчивости гидроксида металла в растворе. Гидроксид металла играет основную роль в создании сульфидных гетеронаноструктур ядро-оболочка, например $CdS@Cd(OH)_2$ [5, 6]. Поэтому разработка методов расчета концентрационной области образования гидроксида металла, позволяющей прогнозировать возможность его появления в растворе, является важной задачей химического осаждения из водных растворов.

В водном растворе ионы металлов наряду с нерастворимым гидроксидом образуют растворимые гидроксокомплексы, в которых лигандами являются ионы OH^- . Многие металлы (Pb, Sn, Be и др.) образуют с ионами OH^- не только одноядерные $M(OH)_n$, но и многоядерные $M_p(OH)_n$ нейтральные или заряженные гидроксокомплексы ($n \geq 1$, $p \geq 2$ - целые числа). При учете только одноядерных комплексов уравнения, описывающие условия равновесия, линейны по концентрации ионов металла M^{m+} и имеют аналитическое решение. При учете многоядерных комплексов условия

равновесия описываются уравнениями 6-й и более степеней по концентрации ионов M^{m+} . Такие уравнения не имеют общего аналитического решения. Это одна из причин учета только одноядерных или одноядерных и лишь некоторых многоядерных комплексов в проводимых расчетах областей образования гидроксида [7, 8], хотя уже есть программы расчетов ионных равновесий в водных растворах [9]. Другая причина учета только одноядерных комплексов - отсутствие в литературе надежных данных по константам образования многоядерных гидроксокомплексов.

В данной работе на примере модельной системы $Pb^{2+} - OH^- - H_2O$ впервые предложен метод расчета начальных условий образования гидроксидов металлов, имеющих многоядерные гидроксокомплексы.

В насыщенном растворе $Pb(OH)_2$ состояние равновесия имеет вид

$$K_{sp} = [Pb^{2+}] \cdot [OH^-]^2, \quad (1)$$

где $K_{sp} = 1.0 \cdot 10^{-15}$ [10] - произведение растворимости гидроксида свинца в нормальных условиях. В соответствии с (1) равновесная концентрация $[Pb^{2+}]$ равна

$$[Pb^{2+}] = K_{sp} / [OH^-]^2 \equiv K_{sp} [H^+]^2 / K_w^2, \quad (2)$$

где $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ - ионное произведение воды при 298 K.

Используя схему анализа ионных равновесий [11], рассчитаем ионный состав раствора системы $Pb^{2+} - Cit^{3-} - OH^- - H_2O$ с учетом всех известных одно- и многоядерных гидроксокомплексов $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$, $Pb_4(OH)_4^{4+}$, $Pb_6(OH)_8^{4+}$, Pb_2OH^{3+} , $PbCit^-$, $Pb(Cit)_2^{4-}$ и $Pb(OH)Cit^{2-}$. Условие материального баланса для

ЭТИХ КОМПЛЕКСОВ МОЖНО ЗАПИСАТЬ КАК:

$$C_{\text{Pb},\Sigma}^{\text{cit}} = [\text{Pb}^{2+}] \left\{ 1 + \frac{[\text{Pb}(\text{OH})^+]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{3[\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{4[\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{6[\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{2[\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{[\text{PbCit}^-]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{[\text{Pb}(\text{Cit})_2^{4-}]}{[\text{Pb}^{2+}]} + \frac{[\text{Pb}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}]} \right\}. \quad (3)$$

Заменим в (3) отношения концентраций комплексов к концентрации $[\text{Pb}^{2+}]$ константами равновесия β_{pn} :

$$C_{\text{Pb},\Sigma}^{\text{cit}} = [\text{Pb}^{2+}] \left\{ 1 + \frac{\beta_{11}}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{12}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\beta_{13}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{3\beta_{34}[\text{Pb}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^4} + \frac{4\beta_{44}[\text{Pb}^{2+}]^3}{[\text{H}^+]^4} + \frac{6\beta_{68}[\text{Pb}^{2+}]^5}{[\text{H}^+]^8} + \frac{2\beta_{21}[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]} + \beta_1[\text{Cit}^{3-}] + \beta_{1,2}[\text{Cit}^{3-}]^2 + \beta'_1 \frac{K_w[\text{Cit}^{3-}]}{[\text{H}^+]} \right\}. \quad (4)$$

Если концентрация цитрат-иона $[\text{Cit}^{3-}] = 0$, то уравнение (4) преобразуется к частному виду, описывающему материальный баланс растворимых форм свинца в бесцитратной системе $\text{Pb}^{2+} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$:

$$C_{\text{Pb},\Sigma} = [\text{Pb}^{2+}] \left\{ 1 + \frac{\beta_{11}}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{12}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\beta_{13}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{3\beta_{34}[\text{Pb}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^4} + \frac{4\beta_{44}[\text{Pb}^{2+}]^3}{[\text{H}^+]^4} + \frac{6\beta_{68}[\text{Pb}^{2+}]^5}{[\text{H}^+]^8} + \frac{2\beta_{21}[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]} \right\}. \quad (5)$$

В соответствии с (5) долевая концентрация свободных ионов Pb^{2+} равна

$$\alpha_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{C_{\text{Pb},\Sigma}} = \left\{ 1 + \frac{\beta_{11}}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{12}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\beta_{13}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{3\beta_{34}[\text{Pb}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^4} + \frac{4\beta_{44}[\text{Pb}^{2+}]^3}{[\text{H}^+]^4} + \frac{6\beta_{68}[\text{Pb}^{2+}]^5}{[\text{H}^+]^8} + \frac{2\beta_{21}[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]} \right\}^{-1}. \quad (6)$$

С учетом (6) концентрации $\alpha_i = C_i/C_{\text{Pb},\Sigma}$ всех семи гидроксокомплексов $\text{Pb}(\text{II})$ системы $\text{Pb}^{2+} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ запишем как функции от $\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$ и концентраций ионов H^+ и Pb^{2+} :

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})^+} &= \beta_{11} \alpha_{\text{Pb}^{2+}} / [\text{H}^+], \quad \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = \\ &= \beta_{12} \alpha_{\text{Pb}^{2+}} / [\text{H}^+]^2, \quad \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})_3^-} = \beta_{13} \alpha_{\text{Pb}^{2+}} / [\text{H}^+]^3 \\ \alpha_{\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}} &= 3\beta_{34} \alpha_{\text{Pb}^{2+}} [\text{Pb}^{2+}]^2 / [\text{H}^+]^4, \\ \alpha_{\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}} &= 4\beta_{44} \alpha_{\text{Pb}^{2+}} [\text{Pb}^{2+}]^3 / [\text{H}^+]^4 \\ \alpha_{\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}} &= 6\beta_{68} \alpha_{\text{Pb}^{2+}} [\text{Pb}^{2+}]^5 / [\text{H}^+]^8, \\ \alpha_{\text{Pb}_2(\text{OH})_3^+} &= 2\beta_{21} \alpha_{\text{Pb}^{2+}} [\text{Pb}^{2+}] / [\text{H}^+] \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

При количественной оценке долевых концентраций $\alpha_i = C_i/C_{\text{Pb},\Sigma}$ использованы численные значения термодинамических констант равновесия β_{pn} , рекомендованные [12-14].

Уравнения (5) - (7) записаны для случая, когда ионная сила I раствора равна нулю. В общем случае, когда $I > 0$, при описании условий равновесия и констант равновесия нужно учитывать коэффициенты активности γ_i ионов. В модели

Питцера [15], являющейся наиболее развитой моделью учета взаимодействия ионов, коэффициенты активности γ_i представляют как разложения

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{DH}} + \sum_j \varepsilon_{i,j}(I) m_j + \sum_j \sum_k c_{ijk} m_j m_k + \dots, \quad (8)$$

где m - моляльная концентрация; $\ln \gamma_i^{\text{DH}} \sim -z_i^2 A I^{1/2}$, где γ_i^{DH} - коэффициент активности, полученный

по уравнению Дебая-Хюккеля, z_i - заряд иона, A - const; $\varepsilon_{ij}(I)$ и c_{ijk} - коэффициенты разложения, первый из которых зависит, а второй - не зависит от ионной силы раствора. В литературе коэффициенты $\varepsilon_{ij}(I)$ и c_{ijk} для большинства ионов отсутствуют и использовать теоретическое выражение (8) для оценки коэффициентов активности не удастся.

Экспериментальные значения коэффициентов активности $\gamma_i(I)$ как функций ионной силы раствора известны для ограниченного числа ионов [14, 16] и использовать их для анализа ионных равновесий системы $\text{Pb}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ тоже невозможно. К тому же, по мнению [11], точность расчетов констант равновесия, достигаемая при учете коэффициентов активности, низка и не оправдывает громоздких вычислений.

Для растворов мало диссоциированных веществ и разбавленных растворов с концентрацией не более 0.1-0.2 М ионная сила I незначительно отличается от нуля [11, 15, 17], поэтому коэффициенты $\gamma_i \rightarrow 1$ и вместо активностей можно использовать молярные концентрации ионов в растворе. Например, в рекомендованных IUPAC расчетах констант равновесия различных металлических комплексов [12, 18], в том числе комплексов свинца, все константы равновесия и последующие распределительные диаграммы рассчитаны в приближении $I = 0$ и $\gamma_i = 1$. С учетом отмеченного в данной работе, анализ ионных равновесий в разбавленных растворах системы $\text{Pb}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ тоже выполнен в приближении $I = 0$.

Долевые концентрации всех гидроксокомплексов являются функциями от $\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$, поэтому для количественного описания гидролиза иона Pb^{2+} достаточно решить уравнение (6). Будучи уравнением 6-й степени по концентрации ионов Pb^{2+} , оно не имеет аналитического решения общего вида. Но при известной суммарной концентрации $C_{\text{Pb},\Sigma}$ растворимых форм свинца зависимость $[\text{Pb}^{2+}]$ от концентрации протонов H^+ (т. е. от pH раствора) можно найти самосогласованным численным решением уравнения (6) методом последовательных приближений. Иначе говоря, задавая концентрацию $C_{\text{Pb},\Sigma}$, можно рассчитать зависимость доли незакомплексованных ионов свинца от pH. Имея найденную из уравнения (6) численную

зависимость $[Pb^{2+}] = f([H^+])|_{C_{Pb,\Sigma}=const}$, можно получить концентрации α_i свободных ионов и всех гидроксокомплексов Pb(II) при любых значениях pH раствора.

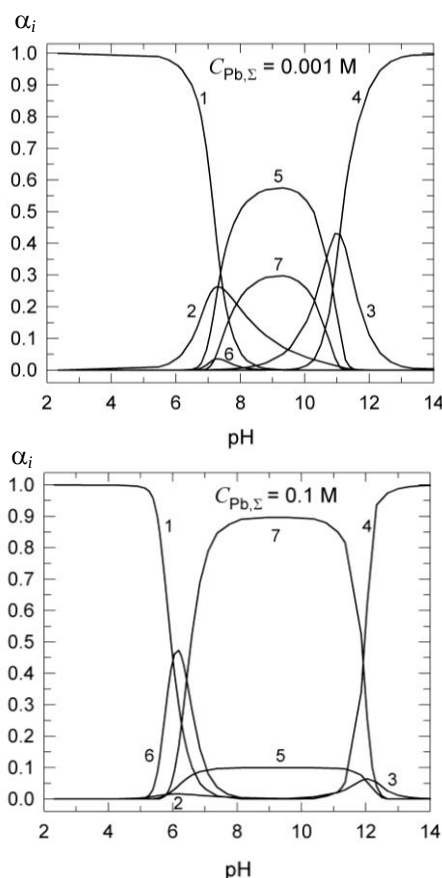


Рис. 1. Зависимость долевых концентраций α_i свободных ионов Pb^{2+} (1), одноядерных $Pb(OH)^+$ (2), $Pb(OH)_2$ (3), $Pb(OH)_3^-$ (4) и многоядерных $Pb_3(OH)_4^{2+}$ (5), $Pb_4(OH)_4^{4+}$ (6) и $Pb_6(OH)_8^{4+}$ (7) гидроксокомплексов свинца от pH среды в системе " Pb^{2+} - OH^- - H_2O " при $T = 298.15$ K при суммарной концентрации свинца в растворе $C_{Pb,\Sigma}$ равной 0.001 M и 0.1 M

Fig. 1. Dependencies of mole fractions, α_i , of free ions Pb^{2+} (1), single nuclear $Pb(OH)^+$ (2), $Pb(OH)_2$ (3), $Pb(OH)_3^-$ (4) and multi-nuclear $Pb_3(OH)_4^{2+}$ (5), $Pb_4(OH)_4^{4+}$ (6), and $Pb_6(OH)_8^{4+}$ (7) hydroxide complexes on pH for system " Pb^{2+} - OH^- - H_2O " at $T = 298.15$ K under lead total concentration in solution of 0.001 and 0.1 M

Зависимости долевых концентраций α_i свободных ионов и гидроксокомплексов Pb(II) от pH системы Pb^{2+} - OH^- - H_2O рассчитаны по уравнениям (6)-(7) для трех значений $C_{Pb,\Sigma}$: 0.001, 0.01 и 0.1 M. На рис. 1 показаны зависимости долевых концентраций α_i , соответствующие значениям $C_{Pb,\Sigma}$, равным 0.001 M и 0.1 M. Расчет проводили по специальной программе, написанной с использованием программного пакета SigmaPlot 2001 for Windows. Из рис. 1 видно, что гидролиз ионов свинца начинается при $pH \geq 6$. Рост кон-

центрации свинца смещает гидролиз ионов Pb^{2+} в область меньших значений pH. При $C_{Pb,\Sigma} = 0.001$ M в области pH 8-10 свинец присутствует в основном в виде комплексных ионов $Pb_3(OH)_4^{2+}$ и $Pb_6(OH)_8^{4+}$, при $pH \geq 11$ резко возрастают доли ионов $Pb(OH)_2$ и $Pb(OH)_3^-$. При $C_{Pb,\Sigma} = 0.1$ M в области pH 7-12 свинец в растворе существует в виде иона $Pb_6(OH)_8^{4+}$. Таким образом, pH-область существования комплексов $Pb_3(OH)_4^{2+}$ и $Pb_6(OH)_8^{4+}$ расширяется с ростом $C_{Pb,\Sigma}$ и доля комплекса $Pb_6(OH)_8^{4+}$ в растворе растет. Единственный многоядерный комплекс, относительное содержание которого очень мало - Pb_2OH^{3+} (на рис. 1 не показан). При $pH \geq 12$ для всех использованных в расчете концентраций $C_{Pb,\Sigma}$ основная форма существования свинца в растворе - одноядерный комплекс $Pb(OH)_3^-$. Таким образом, для точного анализа ионных равновесий в водных растворах солей свинца надо учитывать многоядерные гидроксокомплексы - основную форму существования свинца в растворах с pH от 7 до 12.

Перейдем к определению области устойчивости гидроксида свинца $Pb(OH)_2$ в системе Pb^{2+} - OH^- - H_2O . Условия образования твердой фазы $Pb(OH)_2$ в водном растворе можно найти из соотношения $K_{sp} < [Pb^{2+}][OH^-]^2$. Подставив в (5) выражение (2) для концентрации $[Pb^{2+}]$, найдем соотношение

$$C_{Pb,\Sigma} = \frac{K_{sp}[H^+]^2}{K_w^2} \left\{ 1 + \frac{\beta_{11}}{[H^+]} + \frac{\beta_{12}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{13}}{[H^+]^3} + \frac{3\beta_{34}K_{sp}^2}{K_w^4} + \frac{4\beta_{44}K_{sp}^3[H^+]^2}{K_w^6} + \frac{6\beta_{68}K_{sp}^5[H^+]^2}{K_w^{10}} + \frac{2\beta_{21}K_{sp}[H^+]}{K_w^2} \right\}, \quad (9)$$

являющееся уравнением границы осаждения твердой фазы $Pb(OH)_2$.

Определим теперь область устойчивости гидроксида свинца $Pb(OH)_2$ в растворе, в котором помимо гидроксокомплексов присутствуют цитратные комплексы. В этом случае условие материального баланса описывается уравнением (4), а уравнение границы осаждения с учетом (2) и (4) имеет вид:

$$C_{Pb,\Sigma}^{cit} = \frac{K_{sp}[H^+]^2}{K_w^2} \left\{ 1 + \frac{\beta_{11}}{[H^+]} + \frac{\beta_{12}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{13}}{[H^+]^3} + \frac{3\beta_{34}K_{sp}^2}{K_w^4} + \frac{4\beta_{44}K_{sp}^3[H^+]^2}{K_w^6} + \frac{6\beta_{68}K_{sp}^5[H^+]^2}{K_w^{10}} + \frac{2\beta_{21}K_{sp}[H^+]}{K_w^2} + \beta_1[Cit^{3-}] + \beta_{12}Cit^{3-}]^2 + \beta_1' \frac{K_w[Cit^{3-}]}{[H^+]} \right\}. \quad (10)$$

Рассчитанные зависимости растворимости $Pb(OH)_2$ от pH среды в присутствии цитрата натрия показаны на рис. 2: пунктирная сетка - положение границы образования гидроксида свинца при учете только одноядерных комплексов, серая поверхность - положение той же границы с уче-

том всех одно- и многоядерных комплексов. Видно, что при учете всех одно- и многоядерных комплексов можно получить пленки PbS в области щелочных растворов с $\text{pH} > 9$, что полностью согласуется с многочисленными экспериментальными данными [1-4]. Если многоядерные комплексы не учитывать, то граница образования гидроксида $\text{Pb}(\text{OH})_2$ смещается в кислую область, где на самом деле он не образуется и, как следствие, не образуются сульфидные пленки. Таким образом, учет многоядерных гидроксокомплексов важен не только теоретически, но и практически – для синтеза пленок.

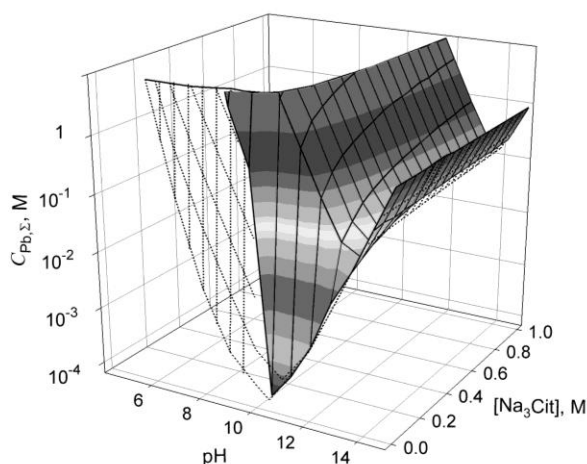


Рис. 2. Зависимости растворимости гидроксида свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$ от pH среды и концентрации цитрат-ионов в системе “ Pb^{2+} - Cit^{3-} - OH^- - H_2O ”, рассчитанные по уравнению (9). Пунктирная сетка – положение границы образования $\text{Pb}(\text{OH})_2$ при учете только одноядерных комплексов, а серая трехмерная поверхность – положение той же границы при учете всех одно- и многоядерных комплексов. Концентрация свинца $C_{\text{Pb}, \Sigma}$ в растворе показана в логарифмической шкале

Fig. 2. Dependencies of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ solubility on the pH and on the citrate-ions concentration for system Pb^{2+} - Cit^{3-} - OH^- - H_2O calculated on equation (9). The dashed net-position of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ formation border taking into account the single nuclear complexes only; gray 3-D surface – the position of the same border under accounting all single and multinuclear complexes. The lead concentration is shown in semi-logarithmic scale

Зависимость растворимости $\text{Pb}(\text{OH})_2$ от pH среды в присутствии цитрата натрия, изображенная на рис. 2, определяет граничные условия существования гомогенной и гетерогенной систем. Гомогенная область – область существования свинца только в растворенной форме расположена ниже серой поверхности, являющейся границей гетерогенного равновесия “гидроксид $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – ионы $\text{Pb}(\text{II})$ ”. Выше этой поверхности расположена гетерогенная область, где образуется также гидроксид свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Растворимость гидроксида свинца падает с ростом pH и при $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 0$ (т. е. в системе Pb^{2+} - OH^- - H_2O) дос-

тигает минимального значения $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ М при $\text{pH} \approx 10.5$. В области $\text{pH} > 10.5$ образуются гидроксокомплексы свинца и общая концентрация свинца в растворе увеличивается. Увеличение концентрации цитрата ведет к росту абсолютных значений растворимости $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и смещению минимума растворимости в область больших значений pH (рис. 2).

Таким образом, расчет по уравнениям (9) и (10) позволил построить зависимости равновесной суммарной концентрации ионов свинца в растворе от pH и найти области устойчивости $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в системе Pb^{2+} - Cit^{3-} - OH^- - H_2O . Из результатов расчета следует, что введение цитрат-иона повышает равновесную концентрацию свинца в растворе и увеличивает растворимость $\text{Pb}(\text{OH})_2$ за счет образования цитратных и гидроксоцитратных комплексов.

Дополнительный расчет долевых концентраций молекулярной и ионизированных форм лимонной кислоты с учетом ее трехступенчатой диссоциации [16] показал, что при $\text{pH} < 2$ лимонная кислота существует в растворе в молекулярной форме, в интервале $2 \leq \text{pH} \leq 8$ помимо молекулярной формы присутствуют ионы H_2Cit^- и HCit^{2-} , при $\text{pH} > 8$ имеются только ионы Cit^{3-} . Таким образом, ион Cit^{3-} участвует в комплексообразовании только при $\text{pH} > 8$.

В заключение с учетом многоядерных комплексов уточним область образования сульфида свинца в присутствии сульфидизатора $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$. Для этого рассмотрим систему Pb^{2+} - Cit^{3-} - OH^- - $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ - H_2O . Самопроизвольное образование сульфида свинца будет происходить, если его ионное произведение $\text{IP}_{\text{PbS}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$ больше произведения растворимости $K_{\text{sp}, \text{PbS}} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}}$, т. е. $\text{IP}_{\text{PbS}} > K_{\text{sp}, \text{PbS}}$, где $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{S}^{2-}]$, $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}$ и $[\text{S}^{2-}]_{\text{eq}}$ – начальные и равновесные концентрации ионов Pb^{2+} и S^{2-} , соответственно (произведение растворимости PbS равно $K_{\text{sp}, \text{PbS}} = 2.5 \cdot 10^{-27}$ [16]). Таким образом, для выяснения возможности образования сульфида нужно знать начальные концентрации ионов Pb^{2+} и S^{2-} . Начальную концентрацию свободных ионов Pb^{2+} рассчитывали по уравнениям (4) и (6).

Как показано [2], в водном щелочном растворе происходит обратимое разложение диамида тиоугольной кислоты по реакции $(\text{NH}_2)_2\text{CS} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{NCN}$, при этом начальная концентрация ионов S^{2-} равна

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{H}_2\text{S}}}{[\text{H}^+]^2} \left\{ \frac{K_c [(\text{NH}_2)_2\text{CS}]}{\beta} \right\}^{1/2}, \quad (11)$$

где $K_c = 1.6 \cdot 10^{-23}$ – константа гидролиза $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$,

$\beta_s = [H^+]^2 + K_1[H^+] + K_{H_2S}$, $\beta_c = [H^+]^2 + K'_1[H^+] + K_{H_2NCN}$, $K_{H_2S} = 1.1 \cdot 10^{-20}$, $K_{H_2NCN} = 7.95 \cdot 10^{-23}$, $K_1 = 8.9 \cdot 10^{-8}$ и $K'_1 = 5.25 \cdot 10^{-11}$ - полные константы диссоциации и константы диссоциации по первой ступени сероводородной кислоты и цианамид, соответственно [7, 16]. Указанные константы являются термодинамическими.

С учетом $[Pb^{2+}] = K_{sp,PbS}/[S^{2-}]$ уравнение (4) приобретает вид

$$C_{Pb,\Sigma}^{cit} = \frac{K_{sp,PbS}}{[S^{2-}]} \left\{ 1 + \frac{\beta_{11}}{[H^+]} + \frac{\beta_{12}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{13}}{[H^+]^3} + \frac{3\beta_{34}K_{sp,PbS}^2}{[H^+]^4[S^{2-}]^2} + \frac{4\beta_{44}K_{sp,PbS}^3}{[H^+]^4[S^{2-}]^3} + \frac{6\beta_{68}K_{sp,PbS}^5}{[H^+]^8[S^{2-}]^5} + \frac{2\beta_{21}K_{sp,PbS}}{[H^+][S^{2-}]} + \beta_1[Cit^{3-}] + \beta_{1,2}[Cit^{3-}]^2 + \beta'_1 \frac{K_w[Cit^{3-}]}{[H^+]} \right\}. \quad (12)$$

Таким образом, на основе уравнений (4) и (11) получены данные для построения зависимости $C_{Pb,\Sigma} = f(pH)$, которая характеризует равновесие, устанавливающееся в системе между осадком PbS и находящимися в растворе диамидом тиоугольной кислоты и комплексными соединениями свинца.

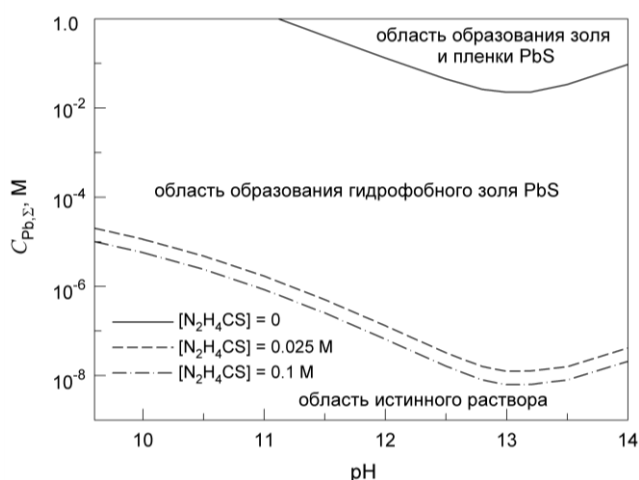


Рис. 3. Области образования сульфида свинца PbS в виде золя и пленки при осаждении из водных растворов диамида тиоугольной кислоты N_2H_4CS разной концентрации при концентрации цитрата натрия 0.025 М и температуре $T = 298.15$ К. Суммарная концентрация свинца $C_{Pb,\Sigma}$ в растворе показана в логарифмической шкале

Fig. 3. Fields of PbS formation in a form of sol and film from aqueous solutions of diamide of thiocarbon acid N_2H_4CS of various concentration at citrate sodium concentration of 0.025 M and temperature of $T = 298.15$ K. The lead total concentration is shown in semi-logarithmic scale

Рассчитанные по уравнению (12) границы осаждения сульфида свинца при разных концентрациях N_2H_4CS показаны на рис. 3. Из сопоставления положения границы образования гидроксида свинца (линия при $[N_2H_4CS] = 0$ на рис. 3) и границ образования сульфида свинца следует, что гидроксид свинца, образующийся при $pH \geq 11.1$, неизбежно превратится в сульфид PbS, поскольку равновесная концентрация свинца над осадком

$Pb(OH)_2$ гораздо выше, чем над сульфидом. Например, при pH 12 концентрация свинца над осадком $Pb(OH)_2$ равна 0.132 М, а над осадком сульфида PbS - всего лишь $1.3 \cdot 10^{-7}$ М (при $[N_2H_4CS] = 0.025$ М) или $6.5 \cdot 10^{-8}$ М (при $[N_2H_4CS] = 0.1$ М).

В целом в данной работе на примере $Pb(OH)_2$ впервые проведен анализ условий образования гидроксида металла в водном растворе с учетом многоядерных гидроксокомплексов. Предложенная методика расчета позволяет прогнозировать образование твердых фаз гидроксида и сульфида свинца в растворе, определять ионный состав раствора при растворении свинецсодержащих твердых фаз [19] и выбирать составы реакционных смесей, необходимые для осаждения сульфида свинца в виде гидрофобного золя, квантовых точек, пленок, т. е. в разных морфологических формах. Подобные расчеты можно применить к другим системам, содержащим ионы металлов, которые образуют одно- и многоядерные гидроксокомплексы.

Работа поддержана проектом РФФИ № 11-08-00314а, проектом 09-П-23-2001 программы № 27 "Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов" Президиума РАН и межрегиональным проектом № 09-С-3-1014 Уральского и Сибирского отделений РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Китаев Г.А., Мокрушин С.Г., Урицкая А.А. // Колл. журн. 1965. Т.27. № 1. С. 51-56;
Kitaev G.A., Mokrushin S.G., Uritskaya A.A. // Koll. Zhurn. 1999. V. 72. N 4. P. 569-572 (in Russian).
2. Китаев Г.А., Больщикова Т.П., Фофанов Г.М., Ятлова Л.Е., Горюхина Н.М. Кинетика и механизм образования твердой фазы. Сб. трудов Уральского политехн. инст-та. Свердловск. 1968. № 170. С.113-126;
Kitaev G.A., Bolshikova T.P., Fofanov G.M., Yatlova L.E., Goruykhina N.M. Kinetics and mechanism of solid phase formation. Collection of proceedings of Uralsk. Politekh. Inst. Sverdlovsk. 1968. N 170. P.113-126 (in Russian).
3. Froment M., Lincot D. // Electrochimica Acta. 1995. V. 40. N 10. P.1293-1303.
4. O'Brien P., McAleese J. // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. N 11. P.2309-2314.
5. Ворох А.С., Кожевникова Н.С. // Докл. РАН. 2008. Т. 419. № 1. С.58-64;
Vorokh A.S., Kozhevnikova N.S. // Dokl. RAN. 2008. V. 419. N 1. P.41-46.
6. Albuquerque de Farias P.M., Saegesser Santos B., Duarte de Menezes F., de Carvalho Ferreira R., de Lourdes Barjas-Castro M., Castro V., Moura Lima P. R., Fontes A., Cesar C. L. // J. Microscopy. 2005. V. 219. N 3. P. 103-108.
7. Семенов В.Н., Овечкина Н.М., Ховив Д.А. // Вестник Воронежского гос. ун-та. Сер.: Химия, биология, фармация. 2007. № 2. С.50-55;
Semenov V.N., Ovechkina N.M., Khoviv D.A. // Vestnik Voronezh. Univers. Seriya: Khimiya, biologiya, farmatsiya. 2007. N 2. P. 50-55 (in Russian).

8. Wang Y., Chai L., Chang H., Peng X., Shu Y. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009. V. 19. N 2. P. 458-462
9. Solution Equilibria: Principles and Applications (for Windows 95, 98). Academic Software and K. J. Powell. Release 1.04. 2000.
10. Справочник химика. 2-е изд. М.-Л.: Химия. 1964. Т. 3. С. 233.
Chemist Handbook. 2 Publ. M.-L.: Khimiya. 1964. V. 3. P. 233 (in Russian).
11. Butler J. N. Ionic Equilibrium: a Mathematical Approach. Reading, Massachusetts: Addison Wesley Powell K. J., Brown P. L., Byrne R. H., Gajda T., Hefter G., Leuz A.-K., Sjöberg S., Wanner H. // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. N 12. P. 2425-2476, 1964. 547 p.
12. Тихонов А.С. // Труды Воронежского гос. ун-та. 1958. Т. 49. С. 23-24;
Tikhonov A.S. // Trudy Voronezh. Univers. 1957. V. 49. P. 23-24 (in Russian).
13. IUPAC Stability Constants Database (SC-Database for Windows 95/97). Academic Software and K. J. Powell. Version 5. Sourby Old Farm - Timble - Ottley - Yorks, 2003 <scdbase@acadsoft.co.uk>.
14. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. 2nd ed. / Ed. Pitzer K. S. Boca Raton: CRC Press. 1991. P. 75-153.
15. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. 448 с.;
Lur'e Yu. Yu. Handbook on analytical chemistry. M.: Khimiya. 1971. 448 p. (in Russian).
16. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия. 1975. 584 с.;
Karapetyants M. Kh. Chemical thermodynamics. M.: Khimiya. 1975. 584 p. (in Russian).
17. Anderegg G., Arnaud-neu F., Delgado R., Felcman J., Popov K. // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. N 8. P. 1445-1495.
18. Остановова С.В., Чубаров А.В., Дроздов С.В., Патрушев В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 3. С. 90-92;
Ostanova S.V., Chubarov A.V., Drozdov S.V., Patrushev V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 3. P. 90-92 (in Russian).

УДК 547.673.5 : 535.34 : 544.127 : 544.1224 : 544.183.26

В.Я. Файн, Б.Е. Зайцев, М.А. Рябов

ИЗОМЕРНОЕ СТРОЕНИЕ 1-АМИНОАНТРАХИНОНА

(Российский университет дружбы народов)

e-mail: vfain@mail.ru

Предложено объяснение причин значительных различий электронных спектров поглощения 1-аминоантрахинона в идентичных средах. Результаты их квантово-химического и корреляционного анализа свидетельствуют о возможности существования 1-амино-9,10- и 9-амино-1,10-антрахинонов. Для каждого из них характерны таутомерные превращения в имины и транс-конформеры, в которых отсутствуют внутримолекулярные водородные связи.

Ключевые слова: 1-аминоантрахинон, электронные спектры поглощения, изомерия, поворотная изомерия, таутомерия, квантово-химические расчеты, корреляционный анализ

Для 1-замещенных антрахинонов, содержащих внутримолекулярные водородные связи (ВВС), разными физико-химическими методами доказано существование таутомерии. Согласно квантово-химическим расчетам, они характеризуются единственным π - π^* -переходом, ответственным за цвет соединения [1]. В то же время в их экспериментальных электронных спектрах поглощения (ЭСП) обычно содержится несколько π , π^* -полос, причем их количество и положение, измеренные разными исследователями даже для одних и тех же веществ в идентичных средах, не-

редко существенно различаются [1, 2]. Никакого объяснения эти противоречия до недавнего времени не имели. Нами показано, что причиной подобных различий являются таутомерные превращения [3, 4].

По А.М. Бутлерову явление таутомерии заключается в том, что вещество определенного состава и молекулярной массы существует в виде равновесной смеси двух или нескольких изомеров, легко переходящих друг в друга. Из этого следует, что любые вещества, для которых характерны таутомерные превращения, являются не

индивидуальными соединениями, а равновесными динамическими смесями таутомеров. Вопреки бытующим до сих пор представлениям, их строение не может быть отражено единственными структурными формулами.

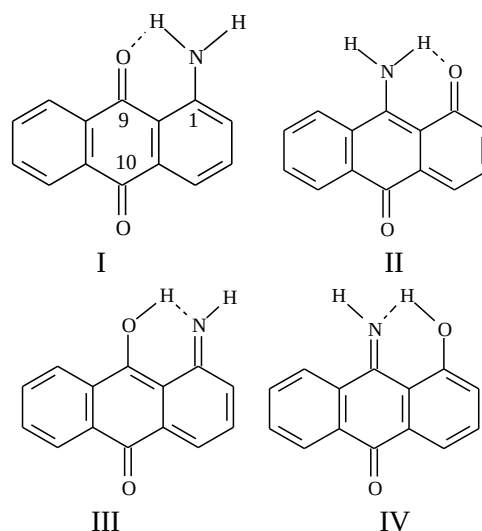
На большом количестве примеров нами показано, что в зависимости от метода получения и очистки, состава сольвата, концентрации растворов, температуры и других условий вещества, способные к таутомеризации, могут иметь различающиеся структуры и, следовательно, разные ЭСП. Представления об ЭСП как обезличенных наборах полос неверны. Количество и положение экспериментальных π, π^* -полос имеют объективное содержание: они свидетельствуют о количестве таутомеров, находящихся в равновесии, и характеризуют строение каждого из них. ЭСП не есть постоянная характеристика вещества в данной среде, он характеризует конкретный образец в конкретных условиях. Разные образцы одного и того же вещества или одного образца в разных условиях могут различаться составом таутомеров и, следовательно, иметь различающиеся ЭСП [5].

Химические реакции веществ, для которых характерны таутомерные превращения, сопровождаются сдвигами таутомерных равновесий. Изучение любых реакций без их учета чревато серьезными ошибками. Поэтому определение таутомерных составов веществ является важной теоретической и практической задачей.

Ранее было найдено, что вещества, широко известные как 1,4-диамино- и 1-амино-4-гидрокси-9,10-антрахиноны, выпускаемые промышленностью развитых стран, не являются ни индивидуальными соединениями, ни замещенными 9,10-антрахинонами [3, 4]. Для них характерна аминиминная таутомерия, и они представляют собой равновесные динамические смеси таутомеров и конформеров, имеющих 1,10- и 1,4-хиноидную структуру. Аналогичный результат получен и для других α -аминоантрахинонов, эти данные будут опубликованы.

В настоящей работе многочисленные и противоречивые ЭСП 1-амино-9,10-антрахинона (I) [2, 6], ключевого соединения в химии красителей [7], изучению которого посвящены уже тысячи исследований, впервые проанализированы квантово-химическим и корреляционными методами на предмет определения таутомерных составов известных их образцов.

Формально для него возможен также изомер (II) с 1,10-хиноидной структурой. Оба амина (I, II) должны находиться в равновесии с таутомерными им иминами (III, IV).



Для каждого из изомеров (I-IV) возможно существование *транс*-конформеров (Ia-IVa) с пространственно повернутыми amino- или гидроксигруппами и поэтому не содержащих ВВС. Наша задача состояла в том, чтобы определить, какие из этих структур отражаются известными для данного вещества ЭСП. π -Электронный метод Паризера-Парра-Попла (ППП) в варианте Дьюара [8] с использованием приближения варьируемого β [9] до сих пор остается единственным полуэмпирическим квантово-химическим методом, для которого на многочисленных примерах показана способность адекватно и точно моделировать результаты структурных изменений антрахинонов [1]. Более трудоемкие расчеты неэмпирическими методами существенно менее точны [10].

Таблица
Результаты квантово-химических расчетов изомеров 1-аминоантрахинона
Table. Results of quantum-chemical calculations of 1-aminoanthraquinone isomers

№	Соединение	$\lambda_{\text{расч.}}, \text{нм}$ (f)	$\Delta H, \text{эВ}$	$M, \text{эВ}$
I	1-амино-9,10-антрахинон	459 (0.263)	137.459	2.806
II	9-амино-1,10-антрахинон	491 (0.479)	137.037	3.813
III	9-гидрокси-1,10-антрахинон-1-имин	493 (0.548)	136.336	2.210
IV	1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-имин	400 (0.226)	136.969	1.699

Расчеты методом ППП изомеров (I-IV) (таблица) позволили установить закономерности, отражающие влияние их строения на ЭСП и устойчивость. Если амин имеет 9,10-хиноидное строение (I), то ему должна принадлежать коротковолновая π, π^* -полоса, а иминоформе (III) – длинноволновая. В случае 1,10-хиноидного строе-

ния амина (II) ему принадлежит длинноволновая π, π^* -полоса. Устойчивость соединений в парообразном состоянии определяется величинами энергии образования ΔH , которые для 9,10-антрахинонов больше, чем для 1,10-изомеров. Устойчивость в растворах характеризуют величины коэффициентов сольватации M , значения которых, наоборот, больше для соединений с 1,10-хиноидной структурой. Учет этих закономерностей обеспечивает однозначное отнесение экспериментальных π, π^* -полос к соответствующим изомерам.

В видимой части спектра 1-аминоантрахинона обычно имеется единственная π, π^* -полоса, но ее положение, найденное разными авторами, существенно различается, например, в этанольном растворе: 430 [11], 441 [12], 470 [13], 475 [2], 481 [14], 490 [15], 497 нм [16]. Чаще всего в спиртовых средах встречается значение 475 ± 1 нм [6]. Неслучайный характер крайних величин в этом ряду подтвержден независимыми измерениями в близких средах [6], например, 434 нм в 2-пропаноле [17] или 488 нм в *o*-хлорфеноле [18]. В работе [19] измерены максимум при 497 нм и плечо при 478 нм. Две π, π^* -полосы в одном ЭСП, подтверждающие существование таутомерных равновесий, обнаружены и в других средах [2, 6]. Подобные расхождения объяснения не находили – исследователи просто отбрасывали как ошибочные данные, не согласующиеся с собственными измерениями.

Положение малоинтенсивного коротковолнового плеча около 410 нм [13] практически не зависит ни от природы растворителя, ни от количества и положения аминогрупп в α -аминоантрахинонах, что позволяет отнести его к n, π^* -поглощению.

Разброс значений $\lambda_{\text{макс}}$ связан нами с существованием 1-аминоантрахинона в разных изомерных формах. Однозначно соотнести величины $\lambda_{\text{расч}}$ 4-х изомеров с четырьмя из числа экспериментальных значений $\lambda_{\text{макс}}$ не удастся. Достоверность отнесения определяется не наибольшей близостью сопоставляемых величин, а наличием их линейной корреляции [20]. Отсутствие корреляции – следствие того, что аминотомы (I) и (II) не находятся в динамическом равновесии друг с другом, то есть не являются таутомерами. Образование изомеров (I) и (II), возможно, происходит в процессе синтеза 1-аминоантрахинона различными методами.

Количество экспериментальных π, π^* -полос превышает количество возможных таутомеров. Это означает, что реально могут существо-

вать также и *транс*-конформеры. Метод ППП непригоден для расчета конформеров. В подобных случаях отнесение π, π^* -полос производят [21] при помощи корреляции величин $\nu_{\text{макс}}$ с σ^A -константами заместителей, связанных ВВС или свободных от них, предложенных для антрахинонов [20] и рассчитанных для таутомерных структур [3]. Такой анализ позволил однозначно отнести полосу 475 нм к 9,10-хиноидному амину (I), 478 нм – к 1,10-хиноидному амину (II), а остальные полосы – к их таутомерам и конформерам [уравнения (1, 2), соответствующие прямым 1, 2 на рис. 1].

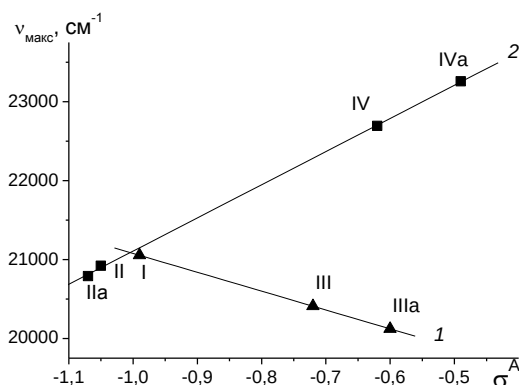


Рис. 1. Корреляции экспериментальных величин $\nu_{\text{макс}}$ в этаноле с σ^A -константами заместителей: 1 – 1-амино-9,10-антрахинон и таутомерные ему имины, 2 – 9-амино-1,10-антрахинон и таутомерные ему имины

Fig. 1. Correlations of experimental $\lambda_{\text{макс}}$ values with σ^A -constants of substituents: 1 – 1-amino-9,10-anthraquinone and tautomeric imines, 2 – 9-amino-1,10-anthraquinone and tautomeric imines

$$\nu_{\text{макс}} = (18687.3 \pm 0.5) - (2389.6 \pm 0.7)\sigma^A \quad (1)$$

Количество таутомеров N 3, коэффициент корреляции r 1.00000, стандартное отклонение s 0.2 cm^{-1} .

$$\nu_{\text{макс}} = (25308 \pm 41) + (4202 \pm 49)\sigma^A \quad (2)$$

N 4, r 0.99987, s 42 cm^{-1} .

К аналогичному отнесению приводит также и корреляционный анализ π, π^* -полос 1-аминоантрахинона, измеренных разными авторами в растворах гексана [6].

В ЭСП 1-аминоантрахинона в твердой этанольной матрице при 77 К имеются три π, π^* -полосы – 461, 490 и 510 нм [22, 23], свидетельствующие о таутомерном равновесии амина (I) и его иминов (III) и (IIIa):

$$\nu_{\text{макс}} = (19329 \pm 172) - (3679 \pm 222)\sigma^A \quad (3)$$

N 3, r 0.998, s 59 cm^{-1} .

Существование амина (II) подтверждается согласованием величин $\lambda_{\text{макс}}$ разных α -аминоантрахинонов, для которых показаны 1,10-, но не 9,10-хиноидные структуры [рис. 2, ур. (4, 5)].

$$\lambda_{\text{макс}}(\text{прямая 1}) = (2.121 \pm 0.013)\lambda_{\text{расч.}} - (563.8 \pm 6.6) \quad (4)$$

N 3, r 0.99998, s 0.5 nm .

$$\lambda_{\text{макс}}(\text{прямая } 2) = (1.346 \pm 0.030) \lambda_{\text{расч.}} - (185 \pm 16) \quad (5)$$

$N 4, r 0.9995, s 2.7 \text{ нм.}$

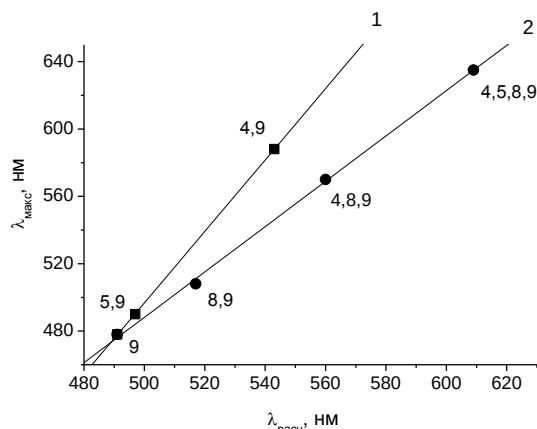


Рис. 2. Корреляции экспериментальных величин $\lambda_{\text{макс}}$ α -аминоантрахинонов в этаноле со значениями $\lambda_{\text{расч.}}$, рассчитанными для 1,10-хиноидных структур. Цифрами обозначено положение аминогрупп в 1,10-антрахиноне

Fig. 2. Correlations of experimental $\lambda_{\text{макс}}$ values of α -aminoanthraquinones in ethanol with $\lambda_{\text{расч.}}$ values calculated for 1,10-quinoid structures (numbers show the position of amino-group in 1,10-antraquinone)

Гипотеза о двух изомерных 9,10- и 1,10-хиноидных аминформах 1-аминоантрахинона нетривиальна, неожиданна и конечно нуждается в проверке другими методами. Представляется также важным установить, какие из известных способов его получения приводят к амину (I), а какие – к изомеру (II).

Очень большое количество примеров, предельно высокие значения r и низкие величины s не оставляют сомнений в достоверности результатов корреляционного анализа π, π^* -полос поглощения, несмотря на объективно минимальное количество точек, участвующих в корреляциях. Это подтверждает и тот факт, что все π, π^* -полосы сотен проанализированных нами ЭСП многих десятков соединений, некоторые из которых содержат до 10 π, π^* -полос, нашли свое отнесение к соответствующим таутомерам и *транс*-конформерам.

Ранее для многих замещенных антрахинонов было установлено существование количественных закономерностей, описывающих влияние растворителей на положение π, π^* -полос [20]. Теперь становится понятной причина, по которой уравнение Камлета – Тафта в нейтральных растворителях для 1-аминоантрахинона соблюдается с низким значением $r=0.963$ [24], тогда как для большинства других замещенных оно значительно выше, например, 0.995 для 2-гидроксиантрахинона [25].

Известно, что изомеры обладают различающейся реакционной способностью. Научиться управлять таутомерными равновесиями означает

овладеть инструментом, позволяющим добиваться существенного улучшения многих промышленно важных технологий. Определение изомерного строения веществ – первый важный шаг в указанном направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Файн В.Я.** Электронные спектры поглощения и строение 9,10-антрахинонов. I, II. М.: Компания Спутник+. 2003. 231. 288 с.;
Fain V.Ya. Electron absorption spectra and structure of 9,10- anthraquinones. I, II. М.: Kompaniya Sputnik+. 2003. 231. 288 p. (in Russian).
2. **Файн В.Я.** Таблицы электронных спектров поглощения антрахинона и его производных. Л.: Химия. 1970. 168 с.;
Fain V.Ya. The Electronic Spectra of Anthraquinones. Univ. Salford. 1974. 175 p.
3. **Файн В.Я., Зайцев Б.Е., Рябов М.А.** // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 3. С. 386-394;
Fain V.Ya., Zaiytsev B.E., Ryabov M.A. // Russ. J. Org. Chem. 2009. V. 45. N 3. P. 374-383
4. **Файн В.Я., Зайцев Б.Е., Рябов М.А.** // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 5. С. 666-671;
Fain V.Ya., Zaiytsev B.E., Ryabov M.A. // Russ. J. Org. Chem. 2010. V. 46. N 5. P. 655-660.
5. **Файн В.Я., Зайцев Б.Е., Рябов М.А.** // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 791;
Fain V.Ya., Zaiytsev B.E., Ryabov M.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. N 4. P. 791.
6. **Файн В.Я.** Таблицы электронных спектров поглощения 9,10-антрахинона и его производных. III. Монозамещенные, содержащие электронодонорные заместители. М. 199 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ. Черкассы. 20.11.89. № 942-хп-89;
Fain V.Ya. Tables of electron absorption spectra of 9,10-anthraquinone and its derivatives. III. Monosubstituted and containing the electron-donor substitutes. ONITEHIM. Cherkassy. 20.11.89. N 942-hp-89 (in Russian).
7. **Файн В.Я.** 9,10-Антрахиноны и их применение. М.: Изд. Центра фотохимии РАН. 1999. 92 с.;
Fain V.Ya. 9,10-anthraquinones and their application. М.: Tsentr fotokhimii RAN. 1999. 92 p. (in Russian).
8. **Дьюар М.** Метод молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир. 1972. 590 с.;
Dewar M. The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. New York: McGraw-Hill. 1969.
9. **Nishimoto K., Forster L.S.** // Theor. Chim. Acta. 1966. V 4. N 2. P. 155-165.
10. **Файн В.Я., Зайцев Б.Е., Рябов М.А., Страшнов П.В.** // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 10. С. 1676-1685;
Fain V.Ya., Zaiytsev B.E., Ryabov M.A., Strashnov P.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. N 10. P. 1986-1995
11. **Morton R.A., Earlam W.T.** // J. Chem. Soc. 1941. P. 159-169.
12. **Lauer K., Horio M.** // J. Prakt. Chem. 1936. Bd. 145. N 10-12. P. 273-280.
13. **Mihai G.G., Tarassoff P.G., Filipescu N.** // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Part I. 1975. N 14. P. 1374-1376.
14. **Hida M.** // J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sec. 1966. V. 69. N 5. P. 874-880.
15. **Inoue H., Hoshi T., Yoshio J., Tanizaki Y.** // Bull. Chem. Soc. Jap. 1972. V. 45. N 4. P. 1018-1021
16. **Moran J.J., Stonehill H.I.** // J. Chem. Soc. 1957. P. 779-788.
17. **Ргищев Н.И., Студзинский О.П., Пономарева Р.П.** // ЖОрХ. 1988. Т. 24. Вып. 6. С. 1277-1281;

- Rtishev N.I., Studzinskiy O.P., Ponomareva R.P. // Zhurn. Org. Khim. 1988. V. 24. N 6. P. 1277-1281 (in Russian).
18. Peters R.H., Sumner H.H. // J. Chem. Soc. 1953. P. 2101-2110.
 19. Moran J.J., Stonehill H.I. // J. Chem. Soc. 1957. P. 765-778.
 20. Файн В.Я. Корреляционный анализ электронных спектров поглощения. М.: Компания Спутник+. 2002. 157 с.; Fain V.Ya. Correlation analysis of electron absorption spectra. M.: Kompaniya Sputnik+. 2002. 157 p. (in Russian).
 21. Файн В.Я., Зайцев Б.Е., Рябов М.А. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 10. С. 1479-1483; Fain V.Ya., Zaiytsev B.E., Ryabov M.A. // Russ. J. Org. Chem. 2006. V. 42. N 10. P. 1465-1468.
 22. Щеглова Н.А., Шигорин Д.Н., Докунихин Н.С. // ЖФХ. 1968. Т. 42. Вып. 11. С. 2724-2734; Shcheglova N.A., Shigorin D.N., Dokunikhin N.S. // Zhurn. Fiz. Khim. 1968. V. 42. N 11. P. 2724-2734 (in Russian).
 23. Родионов А.Н., Шигорин Д.Н., Родионова Г.Н., Крутовская И.В., Карпов В.В. // ЖФХ. 1987. Т. 61. Вып. 1. С. 192-197; Rodionov A.N., Shigorin D.N., Rodionova G.N., Krutovskaya I.V., Karpov V.V. // Zhurn. Fiz. Khim. 1987. V. 61. N 1. P. 192-197 (in Russian).
 24. Файн В.Я., Клиот Л.Я., Иванов Ю.В., Зайцев Б.Е. // Реакц. способн. орган. соед. 1983. Т. 20. Вып. 4 (72). С. 459-472; Fain V.Ya., Kliot L.Ya., Ivanov Yu.V., Zaiytsev B.E. // Reakts. Sposobn. Organ. Soed. 1983. V. 20. N 4 (72). P. 459-472 (in Russian).
 25. Файн В.Я., Клиот Л.Я., Зайцев Б.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 9. С. 48-51; Fain V.Ya., Kliot L.Ya., Zaiytsev B.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 9. P. 48-51 (in Russian).

Кафедра общей химии

УДК 543.554.2

В.С. Колосницын*, Е.В. Кузьмина*, Л.В. Шеина*, Е.В. Карасева*, А.А. Яковлева**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ В РАСТВОРАХ ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

(*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,

** Уфимский государственный авиационный технический университет)

e-mail: kolos@anrb.ru, elchem@anrb.ru, d.antonina@rambler.ru

Изучена возможность применения методов прямого и обратного кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией конечной точки для установления концентрации сульфидной серы в растворах полисульфидов лития в апротонных диполярных растворителях и электролитных системах на их основе. Установлено, что ошибка определения сульфидной серы в растворах полисульфидов лития методом прямого кислотно-основного титрования составляет 20÷25 %, а методом обратного кислотно-основного титрования – 2÷3 %. Большие ошибки метода прямого кислотно-основного титрования объяснены замедленностью реакций гидролиза полисульфидов лития в процессе титрования.

Ключевые слова: кислотно-основное титрование, потенциометрическая индикация, сульфидная сера, полисульфиды лития, апротонные растворители

ВВЕДЕНИЕ

Растворимость полисульфидов лития в апротонных диполярных растворителях (АДР) различной природы и электролитах на их основе вызывает большой интерес в связи с разработкой аккумуляторов третьего поколения на основе электрохимической системы литий-сера [1]. Кроме того, разработка простых и удобных методов определения сульфидов и полисульфидов щелоч-

ных металлов представляет большой интерес для контроля состава сернисто-щелочных стоков нефтехимических производств [2], сточных вод деревообрабатывающих и целлюлозных предприятий [3].

Полисульфиды лития (Li_2S_n) являются солями полисульфановых кислот и существуют только в растворах на основе апротонных диполярных органических растворителей, в жидком аммиаке и в концентрированных растворах щело-

чей. При взаимодействии растворов полисульфидов лития в АДР с водой они подвергаются гидролизу с образованием кислых солей полисульфано-вых кислот и оснований (1):



Нами было предположено, что содержание полисульфидов лития в АДР можно определить методами нейтрализации (например, прямым или обратным кислотно-основным титрованием (КОТ)).

Поэтому целью данной работы была оценка возможности применения методов кислотно-основного титрования для определения содержания сульфидной серы в растворах сульфидов и полисульфидов лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы сульфида лития (Li_2S , 99,8%, Aldrich) в дистиллированной деаэрированной воде готовили растворением навески соли в заданном объеме. Растворы полисульфидов лития готовили прямым взаимодействием сульфида лития и серы (S , 99,5%, Across) в апротонных диполярных растворителях или растворах перхлората лития в данных растворителях в инертной аргонной атмосфере (2):



Для полноты протекания реакции (2) растворы перемешивали на магнитной мешалке с постоянной скоростью при 30°C в течение 40÷45 часов. Готовые растворы полисульфидов лития хранили в герметичных сосудах в перчаточном боксе в атмосфере осушенного аргона.

В процессе титрования растворы перемешивали на магнитной мешалке с постоянной скоростью; pH растворов измеряли на pH-метре (pH-Turtle) с помощью универсального стеклянного электрода HANNA HI 1333 В.

Прямое кислотно-основное титрование проводили следующим образом. Образцы анализируемых растворов сульфида лития (0,5÷1,0 мл) в дистиллированной дегазированной воде или полисульфидов лития в АДР (0,1÷0,3 мл) переносили в химический стакан (объемом 30 мл), приливали 20 мл деаэрированной дистиллированной воды, перемешивали раствор до полного смешения двух жидких фаз и титровали фиксальным раствором H_2SO_4 (титр 0,1 Н, ТУ6-092540-72), потенциометрически детектируя конечную точку (КТТ) с помощью универсального стеклянного электрода. Измерение pH раствора после добавления дозы титранта проводили через 30 с.

При обратном кислотно-основном титровании образцы анализируемого раствора (0,1÷0,3 мл растворов Li_2S_n в АДР или 0,5÷1,0 мл Li_2S в воде)

смешивали с 15 мл деаэрированной дистиллированной воды и добавляли 5 мл 0,1 М раствора H_2SO_4 . Затем приготовленные растворы выдерживали в присутствии избытка кислоты фиксированное время и непрореагировавшую кислоту оттитровывали фиксальным раствором щелочи (KOH, титр 0,1 Н, фиксанал, Sigma-Aldrich), потенциометрически детектируя конечную точку. Для стабилизации отклика измерение pH раствора после добавления дозы титранта проводили через 5 секунд.

Результаты кислотно-основных титрований сравнивали с результатами обратного йодометрического титрования, которое проводили согласно стандартной методике [4].

Для учета влияния органического растворителя или литиевой соли (перхлората лития), содержащихся в растворах полисульфидов лития, при титровании холостой пробы в титруемый водный раствор добавляли аналогичную навеску органического растворителя или раствора перхлората лития в соответствующем органическом растворителе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прямое кислотно-основное титрование. Для оценки возможности определения концентрации сульфидной серы методом прямого КОТ предварительно нами было изучено титрование модельных водных растворов сульфида лития. Содержание сульфидной серы в модельных растворах также было определено методом обратного йодометрического титрования.

На экспериментальной кривой прямого КОТ водного раствора Li_2S раствором H_2SO_4 наблюдаются два скачка потенциала (рисунок), первый скачок в диапазоне pH 11÷9, а второй – pH 7÷4. Концентрацию сульфидной серы мы рассчитывали по точке перегиба на втором скачке потенциала.

Исследования показали, что содержание сульфида лития в модельных растворах, установленное методами прямого кислотно-основного титрования и классического обратного йодометрического титрования, совпадает в пределах ошибки эксперимента (табл. 1). Ошибка определения концентрации сульфида лития в водных растворах методом прямого КОТ составила 1÷2 %, в то время как методом обратного йодометрического титрования с визуальной индикацией конечной точки – 2÷7 %.

Таким образом, из полученных результатов следует, что метод прямого кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией КТТ может быть использован для ус-

тановления концентрации сульфида лития в водных растворах.

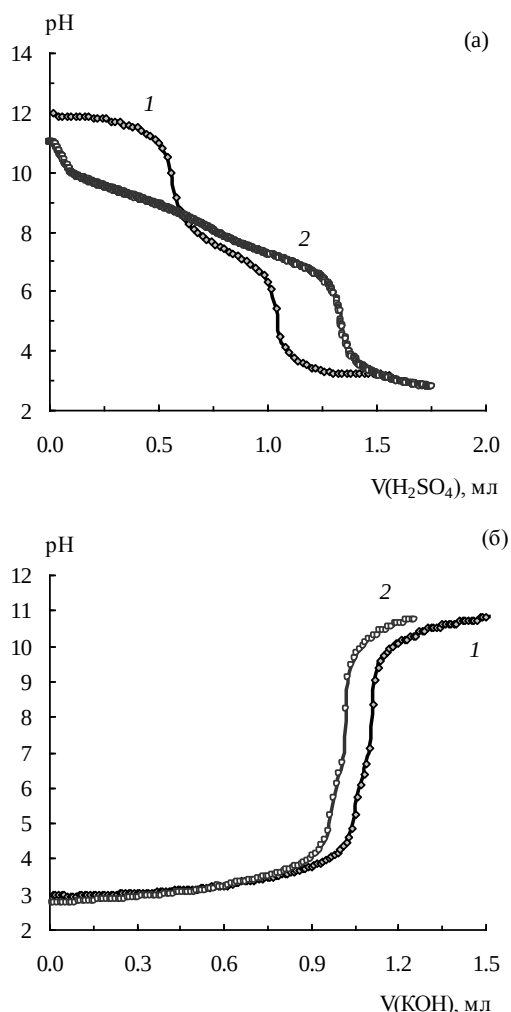


Рис. Кривые прямого (а) и обратного (б) кислотно-основного титрования сульфида лития и полисульфидов лития. 1 - Раствор сульфида лития в воде; 2 - раствор полисульфидов лития в сульфолане

Fig. Curves of direct (a) and back (b) acid-base titration of lithium sulphide and lithium polysulphides. 1 – water solution of lithium sulphide, 2 – sulfolane solution of lithium polysulphides

В отличие от водных растворов сульфида лития при смешении воды и навески растворов полисульфидов лития в апротонных диполярных растворителях наблюдалось выпадение белой мелкодисперсной твердой фазы и окрашивание водных растворов в ярко-желтый цвет. Следует отметить, что водные растворы полисульфидов лития обладали сильной щелочной реакцией (рН 10÷11).

В отсутствие окислителей полученные водные растворы полисульфидов лития длительное время сохраняли желтую окраску. В процессе титрования по мере добавления кислоты и постепенного снижения рН интенсивность цвета титруемых растворов уменьшалась и по достижении

рН≈7 они полностью обесцвечивались. В процессе титрования также выпадала мелкодисперсная твердая фаза.

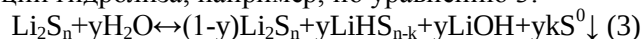
Таблица 1

Результаты определения содержания сульфидной серы в водных растворах сульфида лития различными методами

Table 1. Results of determination of sulphide sulphur content in aqueous solutions of lithium sulphide with different methods

Взято, моль/л	Найдено		
	Кислотно-основное титрование		Обратное йодометрическое титрование
	Прямое	Обратное	
	C±δ, моль/л	C±δ, моль/л	C±δ, моль/л
0,05	0,0440 ±0,0005	0,049 ±0,001	0,045 ±0,001
0,10	0,099 ±0,007	0,098 ±0,005	0,096 ±0,007

Образование твердой фазы при смешении растворов полисульфидов лития в АДР с водой и в процессе титрования может быть объяснено выпадением в осадок элементарной серы, растворенной в апротонных растворителях, и выделением элементарной серы в результате протекания реакций гидролиза, например, по уравнению 3:



На самом деле процесс гидролиза много сложнее, и в результате его протекания могут образовываться сульфиды и гидросульфиды лития с различной степенью полисульфидности.

Полное обесцвечивание титруемых водных растворов полисульфидов лития по достижении нейтральной реакции среды и выпадение в осадок серы при добавлении порций кислоты согласуются с литературными данными, согласно которым водные растворы полисульфидов щелочных металлов устойчивы только в щелочных средах [5-8].

Поскольку полисульфиды лития являются солями двухосновных кислот, то на кривой прямого кислотно-основного титрования следовало бы ожидать два скачка изменения рН раствора, однако на экспериментальных кривых наблюдается только один (рисунок). Данный факт может быть объяснен замедленностью процессов гидролиза (3) полисульфидов лития при титровании.

Значения содержания сульфидной серы в растворах Li_2S_n в сульфолане, полученные методами прямого кислотно-основного и обратного йодометрического титрований, совпадают в пределах ошибки экспериментов (табл. 2).

Следует отметить, что ошибка определения сульфидной серы методом прямого кислотно-

основного титрования с потенциометрической индикацией КТТ высока и составляет порядка 20÷25 %. Такая ошибка может быть обусловлена трудностью воспроизведения условий титрования из-за замедленности реакций гидролиза полисульфидов лития.

Таблица 2

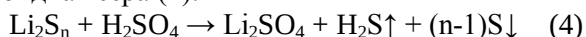
Результаты определения содержания сульфидной серы в растворах полисульфидов лития в сульфолане различными методами

Table 2. Results of determination of sulphide sulphur content in solutions of lithium polysulphides in sulfolane by different methods

Прямое кислотно-основное титрование	Обратное йодометрическое титрование
$C \pm \delta$, моль/л	$C \pm \delta$, моль/л
$0,18 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,01$
$0,13 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,01$
$0,15 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,01$

Обратное кислотно-основное титрование. Применение метода обратного кислотно-основного титрования позволяет избежать ошибок, обусловленных улетучиванием сероводорода, окислением сульфидов и полисульфидов кислородом воздуха и существованием сложных динамических равновесий в растворах полисульфидов лития, возникающих при прямом титровании.

При проведении обратного кислотно-основного титрования растворов полисульфидов лития в неводных средах после добавления серной кислоты анализируемый раствор сразу обесцвечивался и выпадала мелкодисперсная или коллоидная сера (4):



На кривой обратного кислотно-основного титрования водных растворов сульфида лития наблюдается одна точка эквивалентности, соответствующая титрованию непрореагировавшей серной кислоты (рис. 1б). Содержание сульфида лития, установленное методом обратного и прямого кислотно-основного титрования и методом обратного йодометрического титрования, совпадает в пределах ошибки эксперимента (табл. 1).

Для оптимизации условий титрования было изучено влияние времени выдержки водных растворов полисульфидов лития после добавления к ним серной кислоты на результаты обратного кислотно-основного титрования растворов полисульфидов лития в сульфолане (табл. 3). На основании представленных результатов можно сделать вывод, что время взаимодействия полисульфидов лития и серной кислоты не оказывает значимого влияния на результаты титрований.

Таблица 3

Влияние времени взаимодействия растворов полисульфидов лития в сульфолане и серной кислоты на результаты обратного кислотно-основного титрования

Table 3. Influence of interaction time of lithium polysulphides solution in sulfolane and sulfuric acid on results of back acid-base titration

Время реакции, ч	$C(\text{Li}_2\text{S}_n) \pm \delta$, моль/л
1	$0,42 \pm 0,02$
3	$0,40 \pm 0,01$
5	$0,40 \pm 0,02$
22	$0,41 \pm 0,01$

Нами была изучена возможность применения метода обратного кислотно-основного титрования для определения содержания сульфидной серы в растворах полисульфидов лития в различных апротонных растворителях: диглиме и сульфолане (сульфолане, метилпропилсульфоне и этилизобутилсульфоне), не содержащих и содержащих перхлорат лития (табл. 4).

Таблица 4

Результаты определения содержания сульфидной серы в растворах полисульфидов лития в апротонных дипольных растворителях различными методами

Table 4. Results of determination of sulphide sulphur content in solutions of lithium polysulphides in aprotic dipolar solvents by different methods

Растворитель	Обратное кислотно-основное титрование	Обратное йодометрическое титрование
	$C \pm \delta$, моль/л	$C \pm \delta$, моль/л
Диглим	$0,39 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,05$
Метилпропилсульфон	$0,46 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$
Этилизобутилсульфон	$0,052 \pm 0,002$	$0,054 \pm 0,007$
Сульфолан	$0,36 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,04$
0,25 моль/кг LiClO_4 в сульфолане	$0,34 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$
0,5 моль/кг LiClO_4 в сульфолане	$0,332 \pm 0,001$	$0,34 \pm 0,01$

Выбор растворителей обусловлен различной растворимостью в них полисульфидов лития ($0,05 \div 0,5$ моль/л). Полученные результаты указывают на то, что метод обратного КОТ позволяет определять содержание сульфидной серы в исследуемом диапазоне концентраций.

Как и ожидалось, присутствие в растворе LiClO_4 не оказывает влияния на результаты определения сульфидной серы методом обратного кислотно-основного титрования, поскольку перхлорат лития не гидролизует в водных средах.

Таким образом, на основании анализа результатов проведенных исследований можно заключить, что метод прямого и обратного кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией КТТ позволяет определять содержание Li_2S в водных растворах с точностью $1 \div 2 \%$.

При определении содержания сульфидной серы в растворах полисульфидов лития в изученных органических растворителях в диапазоне концентраций от 0,05 до 0,5 моль/л методом прямого кислотно-основного титрования ошибка составляла $20 \div 25 \%$, а методом обратного кислотно-основного титрования – $2 \div 3 \%$.

Высокие ошибки определения концентрации сульфидной серы методом прямого КОТ вызваны сложностью воспроизведения условий титрования из-за замедленности гидролиза полисульфидов.

Присутствие солей, не гидролизующихся в водных растворах (LiClO_4), не оказывает влияния на результаты определения содержания сульфидной серы в растворах полисульфидов лития в изученных органических растворителях.

Кафедра общей химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Колосницын В.С., Карасева Е.В. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 5. С. 548-552;
Kolosnitsyn V.S., Karaseva E.V. // Elektrokhimiya. 2008. V. 44. N 5. P. 548-552 (in Russian).
2. Мурзакова А.Р., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Цадкин М.А., Гимаев Р.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 103-104;
Murzakova A.R., Badikova A.D., Kudasheva F.Kh., Tsadkin M.A., Gimaev R.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 2. P. 103-104 (in Russian).
3. Chlu S-T, Paszner L. // Analytical chemistry. 1975. V. 47. N 12. P. 1910-1916.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия. 1971. Т. 2. 456 с.;
Kreshkov A.P. Bases of analytical chemistry. M.: Khimiya. 1971. V. 2. 465 p. (in Russian).
5. Giggensbach W.F. // Inorganic chemistry. 1974. V. 13. N 7. P. 1724-1730.
6. Giggensbach W.F. // Inorganic chemistry. 1974. V. 13. N 7. P. 1730-1733.
7. Licht S., Davis J. // Phys. Chem. 1997. V. 101. N 14. P. 2540-2545.
8. Licht S., Hodes G., Manassen J. // Inorganic Chemistry. 1986. V. 25. N 15. P. 2486-2489.

УДК 543.542

Е.С. Савельева, Н.М. Алыков

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ПРИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ (ФСП) В ЛИСТЬЯХ РАСТЕНИЙ

(Астраханский государственный университет)
e-mail: esavelyeva@5-25.ru

Проведено сравнение методов предварительной обработки растительного материала с целью определения спектрофотометрическим методом содержания фотосинтетических пигментов (ФСП). Выявлено, что экстракция смесью элюентов позволяет более полно извлекать пигменты из растительного материала. Из рассмотренных систем оптимальной является гексан - этанол (1:1).

Ключевые слова: фотосинтетические пигменты (ФСП), методы выделения, методы определения

Количественное содержание ФСП в листьях зависит от жизнедеятельности организма, его генетической природы. Поэтому оно может быть использовано как физиологический показатель, характеризующий онтогенетические, возрастные и генетические особенности растений. Количество

пигментов отражает и реакцию растительного организма на условия произрастания. Поэтому при физиологических исследованиях часто возникает необходимость проследить за динамикой содержания хлорофилла и каротиноидов в отдельных органах [1].

Целью данной работы явилось сравнение различных экстракционных систем при спектрофотометрическом методе определения фотосинтетических пигментов (ФСП) в листьях растений для выбора, если не универсальных систем, то, по крайней мере, наиболее приемлемых при массовых исследованиях.

Существующие методы предварительной обработки не позволяют полностью выделять ФСП. В связи с этим, нами изучена экстракция ФСП с использованием различных растворителей или их смесей. Для этого ФСП выделяли ацетоном, этиловым эфиром уксусной кислоты, смесью гексана и спирта [2].

Получение ацетоновой вытяжки. Навеску сырых листьев в 1 г помещали в фарфоровую ступку, туда же добавляли немного диоксида кальция и 1 г хорошо промытого кварцевого песка, смесь растирали с 2-3 см³ 100% раствора ацетона. К растертой массе добавляли 4-5 см³ 100% ацетона и снова растирали. Экстракт переносили в центрифужную пробирку и доводили объем содержимого до 10 см³ 100% ацетоном. Смесь центрифугировали в течение 10 мин при 3000 об/мин, далее измеряли оптические плотности экстракта на спектрофотометре при 441, 644, 662 нм в кювете толщиной 0,1 см относительно 100% ацетона [3].

Концентрации пигментов рассчитывали по формулам:

$$Chl_a = 9,784A_{662} - 0,990A_{644}, \quad (1)$$

$$Chl_b = 21,426A_{644} - 4,650A_{662}, \quad (2)$$

$$m_{\beta-k} = 4,695A_{441} - 0,268(Chl_a + Chl_b), \quad (3)$$

где $(Chl_a + Chl_b)$ – сумма концентраций хлорофилла *a* и *b* [3].

Получение этилацетатной вытяжки. Навеску листьев в 1 г помещали в фарфоровую ступку, туда же добавляли 1 г хорошо промытого речного песка, смесь растирали с 2-3 см³ раствора этилового эфира уксусной кислоты «х.ч.». Полученный экстракт переносили в центрифужную пробирку и доводили объем содержимого до 10 см³ этилацетатом «х.ч.». Смесь центрифугировали в течение 10 мин при 3000 об/мин, далее измеряли оптические плотности экстракта на спектрофотометре при 643, 660 нм в кювете толщиной 0,1 см относительно эфира [3].

Данным растворителем извлекаются только хлорофиллы, каротиноиды не извлекаются [3].

Концентрации пигментов рассчитывали по формулам:

$$Chl_a = 9,93A_{660} - 0,78A_{643}, \quad (4)$$

$$Chl_b = 17,6A_{643} - 2,81A_{660}. \quad (5)$$

Получение вытяжки смесью гексана и этанола. Навеску листьев в 1 г помещали в фар-

форовую ступку, туда же добавляли 1 г хорошо промытого речного песка, смесь перетирали, после чего в фарфоровую ступку приливали 5 см³ гексана «х.ч.», при этом в органическую часть переходил β -к. Экстракт переносили в центрифужную пробирку и доводили объем содержимого пробирки до 10 см³ гексаном «х.ч.». Смесь центрифугировали в течение 10 мин при 3000 об/мин, далее измеряли оптическую плотность экстракта на спектрофотометре при 450 нм в кювете толщиной 0,1 см относительно гексана «х.ч.». Выливали весь раствор из центрифужной пробирки, а в нее вносили 10 см³ смеси гексана «х.ч.» и 96% этилового спирта (1:1), смесь тщательно перемешивали, при этом в органический слой переходили хлорофиллы. Через 10 мин смесь центрифугировали, далее центрифугат разбавляли в 10 раз смесью гексана «х.ч.» и 96% этилового спирта (1:1) и снова измеряли оптические плотности растворов на спектрофотометре при 645 и 663 нм в кювете толщиной 0,1 см относительно смеси растворителей [4].

Таблица 1

Содержание фотосинтетических пигментов (ФСП) в листьях Пандануса, мг/100г (экстрагирование ацетоном), $t_p=2,57$; $n=6$; $P=0,95$

Table 1. Content of photosynthetic pigments (PSP) in leafs of Pandanus, mg/100g (extraction by acetone) $t_p=2,57$; $n=6$; $P=0,95$

№	ФСП	Содержание ФСП		
		Содержание ФСП, x , мг/100 г	Среднее значение, $\bar{x}$	Доверительный интервал, σ
1	Chl _a	2,086	2,34	±0,221
		2,463		
		2,658		
		2,199		
		2,409		
		2,209		
2	Chl _b	0,832	0,85	±0,086
		0,817		
		0,885		
		0,850		
		0,749		
		0,941		
3	$m_{\beta-k}$	0,814	0,9005	±0,124
		1,006		
		1,087		
		0,798		
		0,863		
		0,835		

Концентрации Chl_a , Chl_b и β -к определяли по формулам:

$$Chl_a = 12,7A_{663} - 2,69A_{645} \text{ (мг/100 г)}, \quad (6)$$

$$Chl_b = 22,9A_{645} - 4,68A_{663} \text{ (мг/100 г)}, \quad (7)$$

$$m_{\beta-k} = 2,06 \cdot 10^3 A_{450} \text{ (мг/100 г)}. \quad (8)$$

Концентрацию β -к определяли с учетом того, что при максимуме полосы поглощения (450 нм) молярный коэффициент светопоглощения его раствора в гексане «х.ч.» равен 2592 [4].

Дополнительный контроль чистоты вышеперечисленных растворителей при использовании каждого из них, согласно приведенным методикам, при выполнении экспериментов не проводили.

Результаты определения содержания ФСП по вышеуказанным методикам приведены в табл. 1 – 3.

Таблица 2

Содержание фотосинтетических пигментов (ФСП) в листьях Пандануса, мг/100г (экстрагирование этилацетатом), $t_p=2,57$; $n=6$; $P=0,95$

Table 2. Content of photosynthetic pigments (PSP) in leafs of Pandanus, mg/100g (extraction by ethylacetate) $t_p=2.57$; $n=6$; $P=0.95$

№	ФСП	Содержание ФСП		
		Содержание ФСП, x , мг/100 г	Среднее значение, $\bar{x}$	Доверительный интервал, σ
1	Chl _a	2,734 2,413 2,702 2,351 2,083 2,578	2,48	$\pm 0,258$
2	Chl _b	1,364 1,946 1,144 1,386 1,943 1,999	1,63	$\pm 0,393$

Как видно из приведенных результатов, использование разнообразных растворителей для извлечения ФСП приводит к различным результатам. Наиболее близкие результаты получаются при использовании любых растворителей только при определении Chl_a. Близкие результаты наблюдаются при использовании 100% ацетона и смеси гексана «х.ч.» и 96% этилового спирта. По-видимому, для определения каротиноидов, в частности β -каротина, можно применять гексан «х.ч.». При этом наблюдаются результаты, которые были получены нами и при использовании других методов [5-6]. Таким образом, система гексан «х.ч.» – 96% этиловый спирт (1:1) может быть использована при массовых анализах с целью получения наиболее достоверных результатов.

Кафедра аналитической и физической химии

Таблица 3

Содержание фотосинтетических пигментов (ФСП) в листьях Пандануса, мг/100г (экстрагирование смесью гексана и этанола), $t_p=2,57$; $n=6$; $P=0,95$

Table 3. Content of photosynthetic pigments (PSP) in leafs of Pandanus, mg/100g (extraction by hexane – ethanol) $t_p=2.57$; $n=6$; $P=0.95$

№	ФСП	Содержание ФСП		
		Содержание ФСП, x , мг/100 г	Среднее значение, $\bar{x}$	Доверительный интервал, σ
1	Chl _a	3,691 3,374 3,422 3,771 3,850 3,567	3,61	$\pm 0,092$
2	Chl _b	0,436 0,491 0,949 0,448 0,373 0,886	0,597	$\pm 0,259$
3	м β -к	541,780 473,800 477,920 576,800 504,700 467,620	508,3	$\pm 18,763$

ЛИТЕРАТУРА

1. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов. Пер. с англ. М.: Мир. 1986. 422 с.;
Britton G. Biochemistry of natural pigments. M.: Mir. 1986. 422 p. (in Russian).
2. Полежаева И. В., Полежаева Н. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 59 – 62;
Polezhaeva I.V., Polezhaeva N.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 5. P. 59 – 62 (in Russian).
3. Третьяков Н.Н., Карнаухова Т.В., Паничкин Л.А. Практикум по физиологии растений. 3-е изд. Перераб. и доп. М.: Агропромиздат, 1990. 271 с.;
Tretyakov N.N., Karnaukhova T.V., Panichkin L.A. Practical works on plant physiology. 3rd ed. M.: Agropromizdat. 1990. 271 p. (in Russian).
4. Алыков Н.Н., Сергеева Е.Ю., Савельева Е.С., Сютова Е.А. // Экологические системы и приборы. 2005. № 9. С. 78-80;
Alykov N.N., Sergeeva E.Yu., Savelyeva E.S., Syutova E.A. // Ekologicheskie systemy i pribory. 2005. N 9. P. 78–80 (in Russian).
5. Lorenzen C.J. // Limon. Oceanport. 1967. V. 12. P. 343–346.
6. Pinto A.M.F. // Water research. 2001. V. 35. N 16. P. 3977–3981.

Я.И. Коренман*, Н.Я. Мокшина**, А.А. Бычкова*

ЭКСТРАКЦИЯ ФРУКТОЗЫ БИНАРНЫМИ СМЕСЯМИ ГИДРОФИЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

(* Воронежская государственная технологическая академия,

** Военный авиационный инженерный университет)

e-mail: korenman@vgta.vrn.ru; moksнад@mail.ru

Установлены коэффициенты распределения (D) фруктозы в системах бинарные смеси гидрофильных растворителей – сульфат аммония – вода. Зависимость D от состава смеси растворителей имеет синергетический характер, вычислены коэффициенты синергетности.

Ключевые слова: фруктоза, экстракция, гидрофильные растворители, высаливатели, хроматография

ВВЕДЕНИЕ

Исследования последних лет показали, что для извлечения органических веществ из водных растворов значительно эффективнее гидрофильные растворители, чем традиционно применяемые гидрофобные экстрагенты [1–3]. Извлечение веществ из водных сред органическими растворителями, частично или полностью смешивающимися с водой, невозможно без введения до экстракции в водный раствор высаливателя, в результате чего образуется двухфазная система. Высаливатели влияют на диэлектрическую проницаемость и ионную силу раствора, уменьшают содержание несвязанной воды в водной фазе.

Известен коэффициент распределения (D) фруктозы в системе изобутиловый спирт – вода (0,02) [4]. Для извлечения биологически активных веществ из водных сред широко применяется экстракция бинарными смесями растворителей [5, 6]. Коэффициенты распределения в системах смесь гидрофильных растворителей – водно-солевой раствор часто характеризуются положительными отклонениями от аддитивности. Одна из основных причин синергизма – образование смешанных сольватов распределяемого вещества с компонентами смеси растворителей [7]. Для повышения коэффициентов распределения фруктозы нами применены смеси алифатический спирт (C₃ – C₆) – ацилацетат (C₂ – C₄) – высаливатель (сульфат аммония).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления водно-солевого раствора фруктозы 0,1000 г препарата помещали в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводили до метки насыщенным раствором сульфата аммония.

Экстракцию фруктозы из водно-солевого раствора проводили по известной методике [8]. В градуированную пробирку вместимостью 50 см³ помещали 15 см³ водно-солевого раствора фруктозы и 1 см³ смеси растворителей (исходное соотношение

объемов водно-солевой и органической фаз 15:1), экстрагировали 5 мин на вибросмесителе при 20±1°C. Предварительно установлено, что в течение этого времени достигается межфазное равновесие. В качестве экстрагентов применяли алифатические спирты нормального строения (пропиловый, бутиловый, пентильовый, гексиловый), а также этилацетат и бутилацетат; растворители квалификации «х.ч.» После расслаивания системы (2 мин) водную фазу отделяли и анализировали методом тонкослойной хроматографии.

Анализ выполняли в хроматографической камере размером 10×15 см; пластины «Sorbifil^R» с алюминиевой подложкой, сорбент «Silpearl» (широкопористый силикагель). Микрошприцем отбирали 0,001 см³ экстракта, наносили на линию старта пластины и подсушивали на воздухе. В качестве подвижной фазы применяли смесь экспериментально установленного состава: пропиловый спирт – этилацетат – уксусная кислота – вода в соотношении 5 : 5 : 1 : 3. Пятна фруктозы проявляли смесью 1 см³ 85 %-ной ортофосфорной кислоты и 10 см³ ацетона, содержащей по 1,0 г дифениламина и анилина [9]. Хроматографическую пластину обрабатывали раствором приведенного состава и термостатировали при 100–110°C.

Концентрацию фруктозы вычисляли по площади пятна с применением персонального компьютера и офисного сканера методом градуировочного графика.

Коэффициент распределения фруктозы рассчитывали по формуле [8]:

$$D = (c_0/c_e) f,$$

где c_0 и c_e – концентрация фруктозы в органической и водной фазах; f – соотношение равновесных объемов водной и органической фаз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительно установлены коэффициенты распределения фруктозы в системах с индивидуальными растворителями – пропиловым (16,7),

бутиловым (11,3), пентиловым (9,0), гексиловым (7,1) спиртами, этилацетатом (18,5), бутилацетатом (11,5). С целью повышения степени извлечения фруктозы применяли синергетические смеси гидрофильных растворителей.

Изучено распределение фруктозы в системе алкилацетат – алифатический спирт – сульфат аммония – вода. Приводим установленные в идентичных условиях коэффициенты распределения фруктозы (табл. 1). Наибольшие коэффициенты D достигаются при экстракции смесями этилацетат – пропиловый спирт и этилацетат – бутиловый спирт, минимальные – при экстракции смесью бутилацетат – пентиловый спирт.

Таблица 1

Коэффициенты распределения фруктозы при экстракции бинарными смесями растворителей
Table 1. Distribution coefficients of fructose at extraction by binary mixtures of solvents

Номер смеси	Первый компонент смеси (спирт)	Второй компонент смеси, мол. доли				
		0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
этилацетат						
1	пропиловый	42,9	37,6	33,4	31,4	27,0
2	бутиловый	39,5	33,6	29,2	26,0	23,0
3	пентиловый	37,1	31,7	26,9	23,6	21,3
4	гексиловый	32,5	27,4	23,4	21,1	19,1
бутилацетат						
5	пропиловый	25,7	27,4	26,7	24,7	18,9
6	бутиловый	16,5	18,3	17,2	16,1	14,2
7	пентиловый	12,8	13,8	13,2	12,6	11,9

Зависимость коэффициентов D от содержания алкилацетата в смеси описывается синергетической кривой (рис. а).

Повышение содержания спирта в смеси до 0,8 мол. доли приводит к значительному увеличению коэффициентов D . Синергизм обусловлен образованием сольватов фруктозы с обоими компонентами смеси растворителей. С увеличением длины углеводородного радикала в молекулах растворителей-гомологов их экстрагирующая способность систематически снижается, что приводит к ослаблению синергетического эффекта [8].

Аналогичные зависимости получены при экстракции фруктозы из водно-солевых растворов смесями алифатический спирт – бутилацетат (рис. б). При этом коэффициенты распределения ниже, чем при экстракции смесями спирт – этилацетат.

Бутилацетат относится к растворителям с апротонными свойствами и способствует ослаблению межмолекулярных водородных связей спирта (протонный растворитель) с распределяемым веществом. Поэтому в смесях спирт – бутилацетат коэффициенты распределения фруктозы сравнительно невелики.

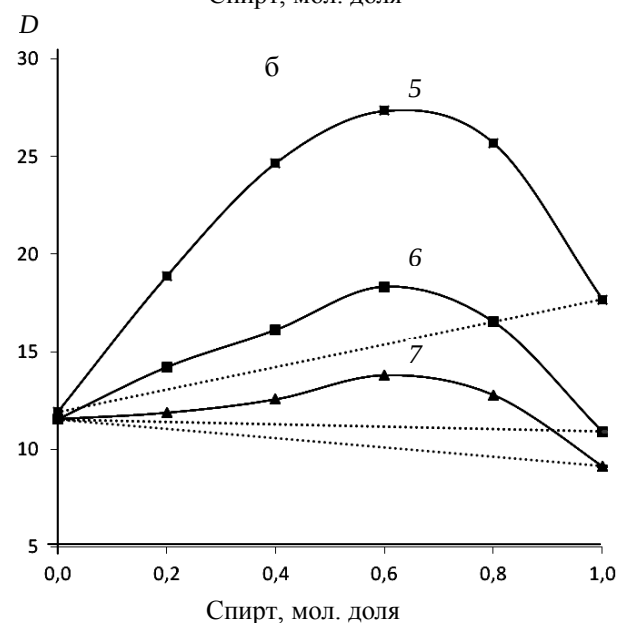
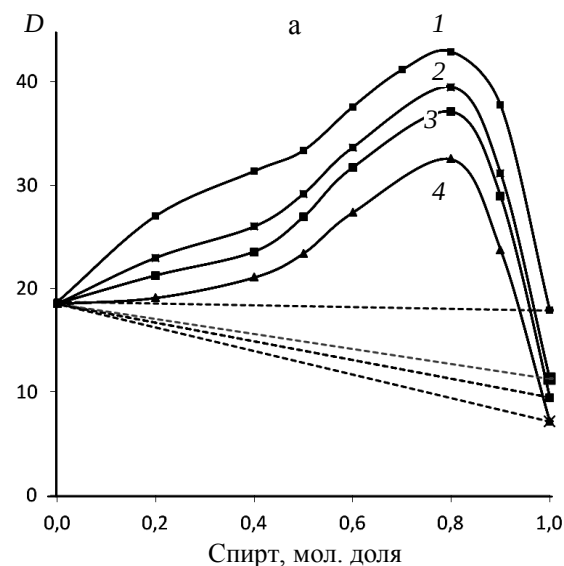


Рис. Зависимость коэффициентов распределения фруктозы от содержания спирта при экстракции смесями на основе этилацетата (а) и бутилацетата (б); пунктиром указаны линии аддитивности, номер кривой соответствует номеру смеси в табл. 1.

Fig. Dependence of distribution coefficients of fructose on alcohol content at the extraction with mixtures based on ethyl acetate (a) and butyl acetate (b); dotted lines indicate the additivity lines, the curve number corresponds to the number of mixture in Table 1.

Для количественной оценки синергизма рассчитывали коэффициенты синергетности K_c (табл. 2) [10]:

$$K_c = \lg(D_{см} / D_{add}),$$

где $D_{см}$ и D_{add} – коэффициент распределения фруктозы в системе бинарная смесь экстрагентов – сульфат аммония – вода и аддитивное значение коэффициента распределения.

Коэффициент D_{add} вычисляли по уравнению:

$$D_{add} = D_1 n_1 + D_2 (1 - n_1),$$

где D_1 и D_2 – коэффициенты распределения фруктозы в системах с индивидуальными экстрагентами; n_1 – мольная доля одного из компонентов смеси растворителей.

Таблица 2

Коэффициенты синергетности при экстракции фруктозы с бинарной смесью растворителей
Table 2. Synergetic coefficients at the extraction of fructose by a binary mixture of solvents

Первый компонент смеси (спирт)	Второй компонент смеси, мол. доли				
	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
этилацетат					
пропиловый	0,37	0,31	0,26	0,24	0,18
бутиловый	0,36	0,33	0,29	0,26	0,25
пентиловый	0,34	0,33	0,28	0,25	0,28
гексиловый	0,29	0,26	0,22	0,21	0,23
бутилацетат					
пропиловый	0,29	0,28	0,26	0,21	0,06
бутиловый	0,16	0,21	0,19	0,16	0,11
пентиловый	0,06	0,12	0,11	0,09	0,09

Установлено, что наибольшее значение K_c достигается при экстракции фруктозы смесью этилацетат – пропиловый спирт (0,2 : 0,8), что подтверждено экспериментально (табл. 1).

Максимум на синергетической кривой позволяет рассчитать константы образования смешанных сольватов K фруктозы с обоими растворителями и соответствующие сольватные числа q и p (табл. 3) путем графического анализа известных зависимостей [8].

Таблица 3

Константы образования смешанных сольватов и сольватные числа при экстракции фруктозы бинарными смесями растворителей
Table 3. Formation constants of the mixed solvates and solvate numbers at the extraction of fructose with binary solvent mixtures

Первый компонент смеси (спирт)	K_N	K_M	q	p
этилацетат				
пропиловый	2,39	1,15	0,77	0,33
бутиловый	5,66	1,23	1,07	0,50
пентиловый	6,66	1,32	1,41	0,53
гексиловый	9,55	1,74	2,74	0,60
бутилацетат				
пропиловый	2,24	1,15	0,80	0,37
бутиловый	2,32	1,31	0,81	0,42
пентиловый	2,35	1,41	0,81	0,45

В результате частичного вытеснения одного из компонентов сольвата с фруктозой при экс-

тракции синергетической смесью растворителей образуется смешанный сольват переменного состава. Константы образования смешанных сольватов и сольватные числа характеризуют устойчивость сольватов [11]. Сравнительно невысокие значения K и q в системах спирт – этилацетат – сульфат аммония – вода свидетельствуют об образовании малоустойчивых сольватов фруктозы с компонентами смеси растворителей. При экстракции фруктозы смесями, содержащими этилацетат, образуются более прочные сольваты.

Установлены коэффициенты распределения фруктозы в системах бинарная смесь гидрофильных растворителей – сульфат аммония – вода. Синергизм в изученных системах обусловлен образованием сольватов, вычислены коэффициенты синергетности, константы образования сольватов и сольватные числа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коренман Я.И., Мокшина Н.Я., Зыков А.В. // Хим. технологии. 2010. № 5. С. 288 – 291;
Korenman Ya.I., Mokshina N.Ya., Zykov A.V. // Khim. technologii. 2010. N 5. P. 288 – 291 (in Russian).
2. Селеменев В.Ф., Мокшина Н.Я., Котова Д.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 2. С. 32 – 35;
Selemenov V.F., Mokshina N.Ya., Kotova D.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N 2. P. 32 – 35 (in Russian).
3. Юртов Е.В., Голубков А.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3039 – 3047;
Yurtov E.V., Golubkov A.S. // Zhurn. Fiz. Khimii. 1991. V. 65. N 11. P. 3039 – 3047 (in Russian).
4. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник. Изд-во Воронеж. гос. ун-та. 1992. 336 с.;
Korenman Ya.I. Distribution coefficients of organic compounds. Handbook. Voronezh. Gos. Un-t. 1992. 336 p. (in Russian).
5. Мокшина Н.Я., Ерина О.В., Пахомова О.А., Савушкин Р.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 12. С. 1964 – 1968;
Mokshina N.Ya., Erina O.V., Pakhomova O.A., Savushkin R.V. // Zhurn. Fiz. Khimii. 2007. V. 81. N 12. P. 1964 – 1968 (in Russian).
6. Мокшина Н.Я., Нифталиев С.И., Пахомова О.А. // Хим. технология. 2005. № 5. С. 44 – 49;
Mokshina N.Ya., Niftaliev S.I., Pakhomova O.A. // Khim. технологиya. 2005. N 5. P. 44 – 49 (in Russian).
7. Минасянц В.А. Экстракция фенолов смесями растворителей – закономерности и применение в анализе. Дис... к.х.н. М.: Всесоюз. заоч. ин-т пищ. пром-ти. 1988. 158 с.;
Minasyants V.A. Phenols extraction by mixtures of solvents – regularities and analytical application. Candidate dissertation on chemical science. M.: Vsesoyuz. zaoch. in-t pishch. prom-ti. 1988. 158 p. (in Russian).
8. Мокшина Н.Я. Экстракция аминокислот и витаминов. Воронеж: гос. технол. акад. 2007. 246 с.;
Mokshina N.Ya. Extraction of amino acids and vitamins. Voronezh: Gos. Tekhnol. Akad. 2007. 246 p. (in Russian).

9. **Кирхнер Ю.** Тонкослойная хроматография: в 2 т. М.: Мир. 1981. 616 с.;
Kirkhner Yu. Thin layer chromatography. M.: Mir. 1981. 616 p. (in Russian).
10. Основы жидкостной экстракции. / Под ред. Ягодина Г.А. М.: Химия, 1981. 400 с.;
Bases of liquid chromatography. / Ed. Yagodin G.A. M.: Khimiya. 1981. 400 p. (in Russian).
11. **Пахомова О.А.** Новые экстракционные системы для определения α -аминокислот в водных средах. Дис... к.х.н. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад. 2007. 151 с.;
Pakhomova O.A. New extraction systems for determination of α -amino acids in water media. Candidate dissertation on chemical science. Voronezh: Voronezh. Gos. Tekhnol. Akad. 2007. 151 p. (in Russian).

Кафедра физической и аналитической химии

УДК 661.183:669.23

А.Б. Лебедь, С.А. Краюхин, В.И. Скороходов, С.С. Набойченко, Г.И. Мальцев

СОРБЦИЯ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СЕРЕБРА

(Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина)
e-mail: mgi@elem.ru

Выявлено, что сорбция ионов палладия и платины из азотнокислых растворов на винилпиридиновом анионите ВП-1П протекает по двум механизмам: ионообменному и посредством комплексообразования.

Ключевые слова: сорбция, ионит, азотнокислые растворы, платина, палладий, комплексные соединения

Для оптимизации технологии аффинажа серебра перед электроэкстракцией серебра необходима сорбционная очистка растворов выщелачивания золотосеребряного сплава (ЗСС) состава, г/дм³: 5-10 HNO₃; 3-4 NH₄⁺; 150-190 Ag; 5-7 Cu; 0,4-0,6 Pd; 0,04-0,06 Pt; 0,03-0,06 Te, от палладия и платины - металлов платиновой группы (МПГ) [1,2]. По результатам ранее проведенных исследований среди катионитов КУ-2, КБ-2, КФП-12; высокоосновных АВ-(17,29), АМП, ВП-1АП и низкоосновных анионитов АН-(18,20,21,22,511,61,31); амфолитов АНКБ-(1,2,35,50); винилпиридиновых анионитов ВП-1П, СН-3, АН-61, для очистки азотнокислых растворов серебра от МПГ рекомендован анионит ВП-1П, обладающий высокой обменной емкостью, механической и химической устойчивостью в агрессивных средах.

Как показывает практика, палладий извлекается ионитом в большей степени, чем платина, вследствие чего последняя накапливается в оборотных технологических растворах в форме плохо сорбируемых платиноидов, что снижает, в последующем, качество катодного серебра.

Для выявления хорошо и плохо сорбируемых водорастворимых форм МПГ использовали модельные растворы состава, г/дм³: 10 HNO₃;

3 NH₄NO₃; 0,06 Pt, содержащие предварительно синтезированные комплексные соединения платины (табл. 1): K₂[Pt(NO₂)₄] тетранитроплатинат(II) калия, *цис*-[Pt(NH₃)₂(NO₂)₂] *цис*-динитродиаминоплатина(II), *транс*-[Pt(NH₃)₂(NO₂)₂] *транс*-динитродиаминоплатина(II), [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ тетраамминоплатина(II) динитрат, K₂[Pt(OH)₆] гексагидроксоплатинат(IV) калия, идентичность которых подтверждена дифрактограммами, ИК и электронными спектрами поглощения, химическим анализом (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав соединений
Table 1. Chemical composition of compounds

Соединение	Содержание элемента фактическое/рассчитанное, %		
	Pt	N	H
K ₂ [Pt(NO ₂) ₄]	42/ 42,66	11,5/ 12,25	-
<i>цис</i> -[Pt(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂]	59,9/ 60,74	17,1/ 17,44	1,52/ 1,88
<i>транс</i> -[Pt(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂]	60,5/ 60,74	17,1/ 17,44	1,47/ 1,88
[Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	49,6/ 50,38	21,5/ 21,7	2,85/ 3,12
K ₂ [Pt(OH) ₆]	51,7/ 51,98	-	1,56/ 1,59

Платину сорбировали из 75 см³ растворов на ~150 мг ВП-1П при температуре 298 К в статических условиях в течение 3 часов (рис. 1).

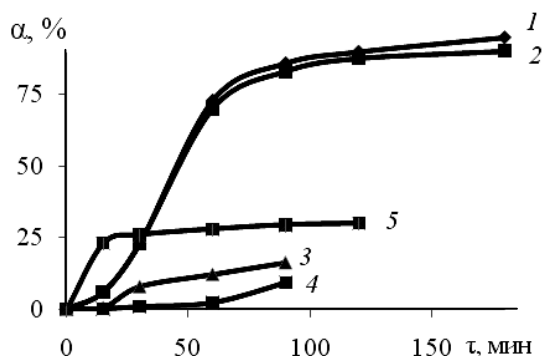


Рис. 1. Зависимость извлечения платины от времени сорбции.
1 - $K_2[Pt(NO_2)_4]$, 2 - *цис*- $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, 3 - *транс*- $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, 4 - $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$, 5 - $K_2[Pt(OH)_6]$
Fig. 1. Dependence of platinum extraction (α) on sorption time (τ).
1 - $K_2[Pt(NO_2)_4]$, 2 - *cis*- $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, 3 - *trans*- $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, 4 - $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$, 5 - $K_2[Pt(OH)_6]$

Поскольку нитритные $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$ и *цис*-нитритоамминные комплексы $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ сорбируются на 90-95 %, *транс*-нитритоамминные – на 17%, а динитрат тетраамминные $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ – менее 10%, суммарная величина извлечения платины из реальных растворов определяется количественным соотношением различно сорбируемых комплексных форм металла.

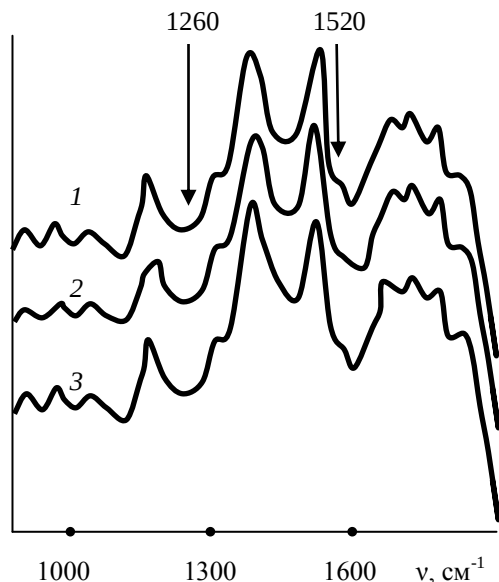


Рис. 2. ИК спектры ионита ВП-1П: исходного (1); после сорбции: Pt (2); Pd (3)
Fig. 2. IR spectra of ionite VP-1P: initial (1); after sorption: Pt (2); Pd (3)

Для установления характера связи «Ме – ионит», состава лигандов комплексных соединений, в том числе в фазе смолы, широко используют метод ИК спектроскопии [3, 4], выявляя характеристические полосы поглощения для пиридино-

вых функциональных группировок сорбента ($\nu(PyH^+)$, $\nu(Py)$) в фазе ионита [5] и сопоставляя их с данными работы [6]. После сравнения с аналогами судили о механизме поглощения палладия и платины из модельных и технологических растворов (рис. 2).

Модельные растворы с МПГ для сорбции на ионите ВП-1П получали выщелачиванием бинарных сплавов Ag-Pd и Ag-Pt в смешанном растворителе состава, г/дм³: 170 HNO₃; 15 NH₄NO₃, при температуре 373-383 К в течение 3,5 часов с последующим упариванием водной фазы (табл.2).

Таблица 2

Содержание металлов в модельных образцах
Table 2. The content of metals in modeling samples

Модельные образцы	Содержание, %		
	Ag	Pd	Pt
AgNO ₃ («ч.д.а.»)	63,5	-	-
AgNO ₃ из Ag-Pd	64,9	0,05	-
AgNO ₃ из Ag-Pt	64,7	-	0,02
ВП-1П, насыщенный Pd	-	2,38	-
ВП-1П, насыщенный Pt	-	-	0,97

В ИК спектрах кристаллов (солей) нитрата серебра с ионами палладия и платины, по сравнению с реактивом AgNO₃ («ч.д.а.»), наблюдается ярко выраженное изменение интенсивности полос поглощения в области 830 и 1660-1690 см⁻¹ (табл. 3).

Таблица 3

Характеристические частоты (см⁻¹) ИК спектров солей AgNO₃, содержащих ионы палладия и платины
Table 3. Characteristic frequencies (cm⁻¹) of IR spectra of AgNO₃ salts containing palladium and platinum ions

AgNO ₃ («ч.д.а.»)	AgNO ₃ (Pd)	AgNO ₃ (Pt)	Отнесение частот [8]
810	810	810	$\delta(NO_3^-)$
-	830	830	$\delta(NO_2^-)$
-	1660 - 1690	1660 - 1690	$\delta(H_2O)$

Известно, что все нитрат- и нитрит-ионы имеют характеристические полосы поглощения в интервалах частот 840-810 см⁻¹. Однако, полосы поглощения в области 830 см⁻¹ в спектре AgNO₃ («ч.д.а.») не обнаружены, что может косвенно свидетельствовать о присутствии нитрит-ионов, координированных ионами палладия и платины. Обнаружить характерное только для нитрит-ионов сильное поглощение в областях 1280-1230, 1330 см⁻¹ не удалось, вследствие сложного характера спектров в области 1500-930 см⁻¹.

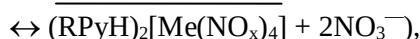
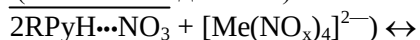
Наличие в ИК спектрах образцов нитрата серебра с соединениями металлов широких полос поглощения в области 1640-1690 см⁻¹ может свидетельствовать о координировании в комплексах палладия и платины молекул воды: 1640 см⁻¹ $\delta(H_2O)$ для Ме-H₂O.

ИК спектры ВП-1П после сорбции палладия и платины из модельных азотнокислых растворов не имеют существенных отличий (рис. 2), что указывает на схожий механизм комплексообразования металлов в фазе ионита.

Характер ИК спектров в области 1610-1645 см⁻¹ свидетельствует о том, что пиридиновые группы ионита находятся в протонированной форме: $\nu(\text{PyH}^+)$ [$\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CN})$] [6]. Заметное увеличение интенсивности поглощения в спектрах ионита после сорбции палладия и платины наблюдается в областях 1260-1265 и 1510-1520 см⁻¹, что можно отнести к валентным колебаниям иона NO_2^- , см⁻¹: $\nu_{\text{антисим}} = 1274$; $\nu_{\text{сим}} = 1502$, и иона NO_3^- : $\nu = 1520$ [7].

Координирование сорбированными комплексами палладия и платины других аддентов (NH_3 , OH^- , NO^- , H_2O , Cl^-) не установлено. Учитывая протонированность пиридиновых групп ионита в азотнокислых растворах, сорбция аквакатионных форм МПГ является маловероятной.

Необходимым условием сорбции платиновых металлов из азотнокислых растворов является образование в фазе смолы координационных соединений. Например, при наличии у ВП-1П протонированных пиридиновых групп на первой стадии сорбции образуются анионные нитрокомплексы палладия и платины со смешанными лигандами (ониевые соединения) по схеме:



где $\text{Me} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $x = 2 \dots 3$.

Так как нитрат-ионы не образуют прочных комплексов с ионами палладия и платины [8], на второй стадии сорбции возможно образование в фазе ионита комплексов с функциональными группами сорбента, как полимерного лиганда. Однако, изменений интенсивности и смещение полос поглощения, например, в областях 1535, 1450, 980 и 650-630 см⁻¹, которые могли бы указывать на координацию пиридина к палладию, не выявлено. Поэтому, сорбция ионов палладия и платины из азотнокислых растворов протекает преимущественно по ионообменному механизму, при возможном участии в комплексообразовании с металлами лигандов: нитрат- и нитрит-ионов.

Таблица 4

Содержание металлов в технологических объектах
Table 4. The content of metals in technological objects

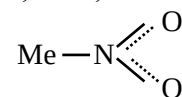
Ионит ВП-1П	Содержание, %		
	Ag	Pd	Pt
После сорбции	0,074	9,87	5,89
После десорбции	0,096	0,4	1,98

Для сопоставления данных, полученных на модельных и технологических объектах были отобраны из производственного цикла аффинажа ОАО «Уралэлектромедь» две пробы ионита ВП-1П: насыщенный палладием и платиной и после аммиачной десорбции (табл. 4).

Изучение ИК спектров ионита ВП-1В из технологического цикла очистки растворов от МПГ позволило заключить, что сорбция ионов палладия и платины протекает по двум механизмам: ионообменному и комплексообразующему, на основании следующих положений:

- пиридиновые группы сорбента находятся в протонированной форме (1600-1650 см⁻¹);

- лиганды NO_2^- участвуют в комплексообразовании с палладием и платиной в составе ионитных комплексов, связанных с ионом металла монодентантно (830, 1270, 1325 см⁻¹) [9]:



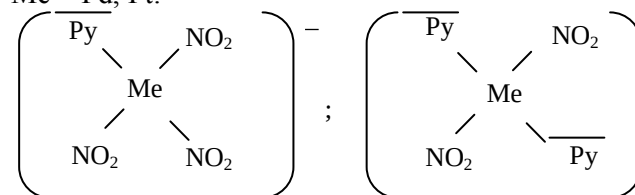
- возможна координация пиридина к ионам МПГ (650, 1420 см⁻¹);

- наличие депротонированной формы пиридина [$\nu(\text{Py})$] (валентные колебания $\text{C}=\text{C}$, CN при $\nu=1565$ см⁻¹).

Так как связь $\text{Pt}-\text{N}$ превосходит по прочности связь $\text{Pd}-\text{N}$, то комплексообразование с функциональными группировками сорбента, как полимерного лиганда, для платины более предпочтительно, чем для палладия.

Учитывая, что пиридин-лиганд для комплексов платины(II) и палладия(II) обладает менее сильным *транс*-влиянием по сравнению с нитрит-ионом [10], предполагаем, что комплексообразование соединений металлов с ионитом может осуществляться через замещение в связи $\text{Me}-\text{NO}_3^-$.

Количество координированных к атомам палладия или платины нитрит-ионов будет определять состав ионитных комплексов металлов. В соответствии с теорией *транс*-влияния с большой долей вероятности можно предположить образование в технологическом цикле в растворе и фазе ионита следующих комплексов металлов, где $\text{Me} = \text{Pd}; \text{Pt}$:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлена различная сорбируемость (α , %) из азотнокислых растворов на винилпириди-

новом анионите ВП-1П комплексных ионов металлов платиновой группы, в частности: 95 – нитритные $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$; 90 – *цис*-нитритоамминные $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$; 17 – *транс*-нитритоамминные; <10 – динитрат тетраамминные $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Суммарная величина извлечения платины из растворов определяется количественным соотношением различных комплексных форм металла.

2. Методом ИК спектроскопии установлено образование в фазе смолы с пиридиновыми группами координационных соединений МПГ: на первой стадии – анионных нитрокомплексов со смешанными лигандами (ониевые соединения); на второй – с функциональными группами сорбента, как полимерного лиганда.

3. При сорбции МПГ из азотнокислых растворов преобладает ионообменный механизм, при дополнительном участии в процессе комплексообразования с металлами нитрат- и нитрит-ионов.

4. Объединение водных растворов после промывки ионита, содержащих основное количество плохо сорбируемых соединений МПГ, с аммиачными элюатами позволило исключить накопление платиноидов в оборотных серебрясодержащих электролитах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедь А.Б. и др. // Сб. инф. матер. II Междунар. конф. «Благородные и редкие металлы. БРМ – 97». Ч. 1. Донецк: Донец. национ. техн. ун-т. 1997. С. 163; Lebed A.B. // The collect. of inform. mater. of the Internat. Conf. «Noble and rare metals. NRM-97». P. 1. Donetsk: Don. Nation. Techn. Univer. 1997. P. 163 (in Russian).
2. Лебедь А.Б. и др. Патент РФ № 2111272. 1998; Lebed A.B. RF patent. N 2111272. 1998 (in Russian).
3. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Машали Махмуд Мухамед, Баходуров Ю.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 23-27; Amindzhanov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 23-27 (in Russian).
4. Жукова Т.А., Белова Н.В., Слизов В.В., Кузьмина Н.П., Гиричев Г.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 44-49; Zhukova T.A., Belova N.V., Sliznev V.V., Kuzmina Y.G., Girichev G.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 44-49 (in Russian).
5. Семушин А.М. и др. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Справ. пособ. Л.: Химия. 1980. 96 с.; Semushin A.M. IR- absorption spectra of ion-exchange materials. Handbook. L.: Khimiya. 1980. 96 p. (in Russian).
6. Смирнова С.А. и др. // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 8. С. 1276-1280; Smirnova S.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2000. V. 73. N 8. P. 1276-1280 (in Russian).
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во ин. лит. 1957. 444 с.; Bellami L. IR- spectra of molecules. M.: Inostr. Lit-ra. 1957. 444 p. (in Russian).
8. Желиговская Н.И. и др. Химия комплексных соединений: учеб. для вузов. М.: Высшая школа. 1966. 388 с.; Geligovskaya N.I. Chemistry of complex compounds. Textbook for high schools. M: Vysshaya Shkola. 1966. 388 p. (in Russian).
9. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.; Nakamoto K. IR- and Raman- spectra of inorganic and coordination compounds. M.: Mir. 1991. 536 p. (in Russian).
10. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины. М.: Наука. 1977. 366 с.; Livingston S. Chemistry of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. M. Nauka. 1977. 366 p. (in Russian).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗБЫТОЧНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА И КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА В МЕТАНОЛЕ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

(Армавирский механико-технологический институт (филиал)
Кубанского государственного технологического университета)
e-mail: ond.amti@yandex.ru, fox_small@inbox.ru

Измерены относительный коэффициент релеевского рассеяния света R^V и степень деполяризации рассеянного света Δ_V в системе метанол - диметилсульфоксид при различных температурах. Результаты измерений использованы для вычисления избыточной энергии Гиббса и коэффициентов активности компонентов раствора.

Ключевые слова: метод светорассеяния, диметилсульфоксид, энергия Гиббса, коэффициенты активности, энтальпия, энтропия

Метод исследования релеевского рассеяния света дает обширную информацию о строении жидких фаз, молекулярных механизмах процессов возникновения и исчезновения флуктуаций плотности, концентрации, анизотропных флуктуаций и т.д. Этот метод был использован для определения некоторых термодинамических свойств растворов диметилсульфоксида в метаноле. Данные термодинамических характеристик различных растворов неоднократно приводились в [1].

Фотоэлектрическим методом на длине волны $\lambda=632,8$ нм произведены измерения степени деполяризации Δ_V и относительного коэффициента молекулярного рассеяния света R^V в растворах метанол (1) – диметилсульфоксид (2) различной концентрации в температурном интервале 20-60 °С (значок V означает, что возбуждающий свет поляризован в вертикальной плоскости). Рассеянный свет наблюдался под углом 90° к направлению падающего излучения. Рассеянный свет возбуждался линейно-поляризованным излучением (вертикальная поляризация) гелий-неонового лазера марки ОКГ-12-1 с длиной волны $\lambda=632,8$ нм и мощностью 15 мВт. Интенсивность лазерного излучения изменяется во время производства измерений. Согласно паспорта это изменение в течение 1 мин составляет 2%. Поэтому нами осуществлялся контроль мощности падающего излучения. Рассеянное и падающее излучения с помощью фотоэлектронных умножителей ФЭУ-79 и ФЭУ-51 преобразовывались в электрические сигналы, которые регистрировались цифровыми вольтметрами постоянного тока типа ЦЧ-68000 и В7-16. В качестве эталонной жидкости использовался бензол, абсолютный коэффициент рассеяния которого $R_{C_6H_6}^V$ при 20°С и длине волны $\lambda=632,8$ нм принимался равным $11,8 \cdot 10^{-4}$ м⁻⁴ [2]. Установ-

ка и методика измерений величин R^V и Δ_V описаны в работе [3].

Таблица 1

Данные измерений степени деполяризации Δ_V и относительного коэффициента рассеяния света R^V растворов метанол (1) – ДМСО (2)

Table 1. Depolarization degree Δ_V and relative scattering factor R^V of the methanol(1)- dimethyl sulfoxide(2) solutions. Data of measurements

x_2 , м.д.	$10^2 \cdot \Delta_V$		
	20°С	40°С	60°С
0	2,8	2,5	2,3
0,2	4,0	3,7	3,3
0,4	4,7	4,3	4,0
0,6	6,8	6,2	5,6
0,8	7,6	7,0	6,5
1,0	8,2	7,5	7,0
x_2 , м.д.	R^V		
	20°С	40°С	60°С
0	0,225	0,254	0,276
0,2	0,365	0,403	0,421
0,4	0,489	0,545	0,574
0,6	0,396	0,419	0,430
0,8	0,407	0,429	0,434
1,0	0,432	0,448	0,451

С доверительной вероятностью 95% средняя случайная относительная погрешность в определении относительного коэффициента рассеяния света R^V в растворах диметилсульфоксида (ДМСО) в метаноле в зависимости от концентрации и температуры изменялась в пределах от 0,5% до 1%. Суммарная относительная погрешность с учетом приборной и систематической погрешностей составила величину от 0,7% до 1,2%. Для степени деполяризации Δ_V с той же доверительной вероятностью средняя случайная относительная погрешность составила величину от 1,3% до 3,6%.

Суммарная относительная погрешность с учетом приборной и систематической погрешностей составила величину от 1,6% до 3,9%. Результаты измерений R^V и Δ_V представлены в табл. 1.

Степень чистоты метанола и диметилсульфоксида контролировалась измерениями плотности, показателя преломления, температуры кипения и путем сопоставления измеренных величин с литературными данными.

Плотность чистых жидкостей и растворов метанол-ДМСО измерялась с помощью пикнометра, предварительно прокалиброванного при различных температурах. Чувствительность пикнометрического метода, используемого нами для измерения плотностей, составляла $5 \cdot 10^{-5}$ г/см³.

Показатель преломления чистых жидкостей и растворов метанол-ДМСО измерялся с помощью рефрактометра ИРФ-23 на красной линии ($\lambda=632,8$ нм) излучения гелий-неонового лазера ЛГ-66.

Перед измерением показателя преломления рефрактометр настраивали на необходимую температуру с помощью жидкостного термостата. Точность термостатирования составляла $\pm 0,05-0,1$ °С. Показатель преломления n_c^t измерялся с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$.

Таблица 2

Данные измерений плотности ρ_{20}^t растворов метанол (1) – ДМСО (2)

Table 2. Density ρ_{20}^t of the methanol(1) – dimethyl sulfoxide(2) solutions. Data of measurements

x_2 , м.д.	ρ_{20}^t , кг/м ³		
	20°C	40°C	60°C
0	791,5	774,0	756,2
0,2	896,6	877,7	856,3
0,4	998,2	991,3	931,8
0,6	1030,0	1010,4	989,2
0,8	1067,9	1048,3	1033,6
1,0	1101,1	1080,2	1060,8

Таблица 3

Данные измерений показателя преломления n_c^t растворов метанол (1) – ДМСО (2)

Table 3. Refractive index n_c^t of the methanol(1) – dimethyl sulfoxide(2) solutions. Data of measurements

x_2 , м.д.	n_c^t		
	20°C	40°C	60°C
0	1,3255	1,3181	1,3116
0,2	1,3748	1,3686	1,3551
0,4	1,4111	1,4038	1,4008
0,6	1,4374	1,4305	1,4208
0,8	1,4581	1,4504	1,4430
1,0	1,4751	1,4666	1,4599

В табл. 2, 3 приведены результаты измерений плотности ρ_{20}^t и показателя преломления растворов n_c^t на красной линии ($\lambda=632,8$ нм).

На основании данных о коэффициентах рассеяния света R^V и степени деполяризации света Δ_V , представленных в табл. 1, вычислены относительные коэффициенты рассеяния света в растворах на флуктуациях плотности $R_{пл}^V$ и флуктуациях концентрации R_K^V . Величины $R_{пл}^V$ и R_K^V рассчитывались по формулам:

$$R_{пл}^V = \sum R_{пл,i}^V \cdot x_i, \quad (1)$$

$$R_K^V = \frac{3 - 4\Delta_V}{3(1 + \Delta_V)} \cdot R^V - R_{пл}^V. \quad (2)$$

Здесь $R_{пл,i}^V$ - коэффициент рассеяния света на флуктуациях плотности в чистой однокомпонентной жидкости вида i ; x_i - молярная доля компонента i в растворе. Первое слагаемое в формуле (2) представляет изотропную часть рассеяния света, обусловленную рассеянием на флуктуациях плотности и флуктуациях концентрации. Результаты расчета величин $R_{пл}^V$ и R_K^V по формулам (1) и (2) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Относительные коэффициенты рассеяния света на флуктуациях плотности $R_{пл}^V$ и флуктуациях концентрации R_K^V в растворах метанол (1) – ДМСО (2)
Table 4. Relative scattering indexes on density fluctuations $R_{пл}^V$ and on concentrations fluctuation R_K^V for the methanol(1)- dimethyl sulfoxide(2) solutions

x_2 , м.д.	$R_{пл}^V$		
	20°C	40°C	60°C
0	0,211	0,240	0,262
0,2	0,240	0,263	0,285
0,4	0,269	0,291	0,309
0,6	0,298	0,319	0,334
0,8	0,327	0,348	0,358
1,0	0,356	0,375	0,382
x_2 , м.д.	R_K^V		
	20°C	40°C	60°C
0	0	0	0
0,2	0,093	0,107	0,105
0,4	0,169	0,202	0,213
0,6	0,039	0,041	0,043
0,8	0,013	0,017	0,014
1,0	0	0	0

Теория рассеяния света на флуктуациях концентрации [4] дает для абсолютного коэффициента рассеяния света в растворе следующее выражение:

$$R_K^V = \frac{4\pi^2 x_1 V_M n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial x_2} \right)_{p,T}^2}{\lambda^4 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{p,T}} \cdot \frac{RT}{N_A}, \quad (3)$$

где R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, N_A - число Авогадро,

λ - длина волны возбуждающего рассеяние света,
 x_1 - мольная доля компонента 1 в растворе,
 $V_M = \frac{M_1 X_1 + M_2 X_2}{\rho}$ - молярный объем раствора, ρ

- плотность раствора, $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}$ - производная

химического потенциала μ_2 компонента 2 по мольной доле x_2 компонента 2. Химический потенциал μ_2 определяется с помощью следующего соотношения:

$$\mu_2 = \mu_{02} + RT \ln x_2 + RT \ln f_2, \quad (4)$$

Где μ_{02} - химический потенциал чистого компонента 2 в стандартном состоянии, f_2 - коэффициент активности компонента 2 в растворе. Пользуясь формулой (4), находим

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} = \frac{RT}{x_2} + RT \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}.$$

Подставляя это значение производной $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}$ в формулу (3), получим

$$R_{\kappa}^V = \frac{4\pi^2 x_1 x_2 V_M n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial x_2}\right)_{p,T}^2}{\lambda^4 N_A \left[1 + \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2}\right)_{p,T}\right]}, \quad (5)$$

Для идеального раствора, где при $0 \leq x_1 \leq 1$, $f_1 = 1$, получим из (5) коэффициент рассеяния

$$R_{\kappa,ид}^V = \frac{4\pi^2 x_1 x_2 V_M n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial x_2}\right)_{p,T}^2}{\lambda^4 N_A}. \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) и соотношения Гиббса - Дюгема следует, что

$$1 - \frac{R_{\kappa,ид}^V}{R_{\kappa}^V} = -\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T,p}. \quad (7)$$

Из (7) находим

$$d \ln f_i = \left(\frac{R_{\kappa,ид}^V}{R_{\kappa}^V} - 1\right) d \ln x_i. \quad (8)$$

Интегрируя соотношение (8), получаем

$$\ln f_i = \left(\frac{R_{\kappa,ид}^V}{R_{\kappa}^V} - 1\right) \ln x_i \quad (i = 1, 2). \quad (9)$$

Измеряя R_{κ}^V и вычисляя с помощью соотношения (6) величину $R_{\kappa,ид}^V$ (табл. 5), можно по формуле (9) рассчитать коэффициенты активности раствора. Зная величину $\ln f_i (i=1,2)$, определяем затем избыточную энергию Гиббса G^E смешения компонентов 1 и 2 раствора по формуле

$$G^E = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln f_i. \quad (10)$$

Исследования показывают [5], что для растворов с отличной от нуля производной $\left(\frac{\partial n}{\partial x_2}\right)_{p,T}$

методика определения коэффициентов активности и избыточной энергии Гиббса бинарного раствора по данным о релеевском рассеянии света проста, удобна и в ряде случаев по точности уступает лишь результатам измерений давления паров, если они выполнены наиболее прецизионными методами.

Таблица 5

Относительный коэффициент рассеяния света на флуктуациях концентрации для идеального бинарного раствора метанол(1)-ДМСО(2)

Table 5. Relative scattering indexes on concentration fluctuations for the ideal binary methanol (1)-dimethyl sulfoxide (2) solution

x_2 , м.д.	$R_{\kappa,ид}^V$		
	20°C	40°C	60°C
0,2	0,246	0,268	0,210
0,4	0,272	0,259	0,273
0,6	0,150	0,181	0,101
0,8	0,068	0,110	0,270

Результаты вычислений коэффициентов активности f_1 и f_2 и избыточной энергии Гиббса G^E по данным о релеевском рассеянии света в концентрированных растворах метанол (1) -ДМСО (2) приведены в табл. 6 и на рис. 1.

Таблица 6

Коэффициенты активности и свободная энтальпия смешения растворов метанол (1) -ДМСО (2)

Table 6. Activity coefficients and free enthalpy of the mixing for methanol(1)- dimethyl sulfoxide(2) solutions

x_2 , м.д.	20°C		
	f_1	f_2	G^E , кДж/моль
0,2	0,69	0,07	-2,0
0,4	0,73	0,60	-1,0
0,6	0,07	0,23	-4,6
0,8	0	0,39	-5,1
x_2 , м.д.	40°C		
	f_1	f_2	G^E , кДж/моль
0,2	0,72	0,09	-2,0
0,4	0,86	0,77	-0,9
0,6	0,04	0,17	-6,0
0,8	0	0,29	-7,0
x_2 , м.д.	60°C		
	f_1	f_2	G^E , кДж/моль
0,2	0,80	0,20	-1,4
0,4	0,86	0,77	-0,5
0,6	0,29	0,50	-2,5
0,8	0,002	0,41	-5,5

Согласно принятой терминологии, если G^E положительно, то в растворе имеют место поло-

жительные отклонения от идеальности, и, наоборот, если G^E отрицательно, то в растворе имеют место отрицательные отклонения от идеальности. Из табл. 6 следует, что во всем диапазоне концентраций наблюдаются отрицательные отклонения от идеальности ($G^E < 0$).

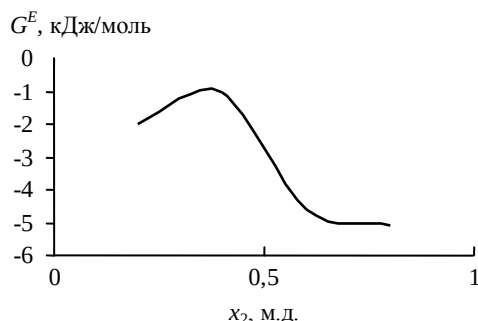


Рис. Зависимость избыточной термодинамической функции G^E от концентрации в растворах метанол (1) – ДМСО (2) при 20 °С

Fig. Excess thermodynamic functions G^E as a function of concentration in the methanol(1)-dimethyl sulfoxide(2) solutions at 20 °C

Таблица 7

Результаты определения избыточных термодинамических функций H^E и S^E при 40 °С для растворов метанол (1) – ДМСО (2)

Table 7. Excess thermodynamic functions H^E and S^E for the methanol(1)-dimethyl sulfoxide(2) solutions at 40 °C. Data of measurements

x_2 , м.д.	H^E , кДж/моль	S^E , кДж/(моль·К)
0,2	-6,85	-15,5
0,4	-4,4	-11,2
0,6	-14,4	-26,8
0,8	-11,4	-14,1

Для избыточной энтальпии раствора имеем

$$H^E = -RT^2 \sum_{i=1}^2 x_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{p, x_i} . \quad (10)$$

Избыточная энтропия раствора может быть вычислена по уравнению

$$S^E = \frac{H^E - G^E}{T} . \quad (11)$$

Результаты расчета величин H^E и S^E по формулам (10) и (11) при температуре 40 °С представлены в табл. 7.

Энтропия смешения тесно связана с характером распределения частиц в растворе и может рассматриваться как мера беспорядка в этом распределении. Отрицательный знак избыточной энтропии смешения ($S^E < 0$) означает, что энтропия смешения данного раствора меньше, чем у идеального раствора. Отсюда следует, что в растворах ДМСО в метаноле имеют место такие межмолекулярные взаимодействия, которые сопровождаются дополнительным уменьшением энтропии. Одной из возможных причин, приводящих к неравенству $S^E < 0$, могут быть процессы ассоциации или комплексообразования в растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова Н.Н., Федотов Ю.А., Ильин М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 16-20;
Smirnova N.N., Fedotov Yu.A., Ilyin M.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 12. P. 16-20 (in Russian).
2. Городецкий Е.Е. и др. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. Вып. 2(8). С. 598-599;
Gorodetskiy E.E. // ZhETF. 1981. V.81. N 2(8). P. 598-599 (in Russian).
3. Косов В.И. и др. // Изв. вузов СССР. Физика. 1982. Т. 25. №1. С.127;
Kosov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. USSR. Fizika. 1982. V. 25. N 1. P.127 (in Russian).
4. Мак-Интайр Д., Сэнджерс Дж. Физика простых жидкостей. М.: Мир. 1973. С. 97;
Mac-Intair D., Sandjers J. Physics of simple liquids. M.: Mir. 1973. P. 97 (in Russian).
5. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа. 1980. 352 с.;
Shakhparonov M.I. Mechanism of fast processes in liquid. M.: Vysshaya shkola. 1980. 352 p. (in Russian).

Г.Р. Ахатова, И.В. Сафарова, А.Я. Герчиков, А.А. Еникеев

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

(Башкирский государственный университет)

e-mail: guzel_ahatova@mail.ru

Изучена кинетика взаимодействия пероксида водорода с рядом урацилов в воде и 1,4-диоксане. Определены бимолекулярные константы скорости и активационные параметры этой реакции.

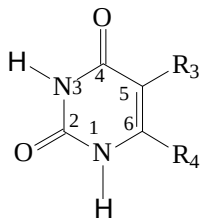
Ключевые слова: производные урацила, пероксид водорода, бимолекулярная константа скорости

ВВЕДЕНИЕ

Урацил и некоторые его производные известны в качестве лекарственных препаратов [1-3]. Вместе с тем, одним из важнейших показателей их терапевтической эффективности является способность проявлять свойства антиоксидантов. Известно, кроме того, что антиокислительные свойства лекарственных препаратов часто коррелируют с их терапевтическим действием [4-7]. В этой связи определение количественных характеристик антиокислительной эффективности потенциальных лекарственных препаратов является одним из важнейших этапов их исследования. К числу таких характеристик относятся два основных параметра – константы скорости обрыва цепи окисления субстрата на молекуле антиоксиданта и его взаимодействия с пероксидными соединениями – первичными продуктами окисления. Реакционная способность ряда урацилов в реакциях обрыва цепи на пероксильных радикалах к настоящему времени изучена достаточно подробно [8-11].

Однако, сведения о реакционной способности урацилов при их взаимодействии с пероксидными соединениями весьма немногочисленны. В связи с этим в настоящей работе изучена кинетика взаимодействия пероксида водорода – простейшего представителя гидропероксидных соединений с рядом урацилов в воде и 1,4-диоксане.

Изучены соединения общей формулы:



где $R_3 = \text{OH}$, $R_4 = \text{CH}_3$ (I); $R_3 = \text{Br}$, $R_4 = \text{CH}_3$ (II); $R_3 = \text{NH}_2$, $R_4 = \text{CH}_3$ (III); $R_3 = \text{NO}_2$, $R_4 = \text{CH}_3$ (IV).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Урацилы поглощают в области УФ спектров с достаточно высоким коэффициентом экс-

тинкции, в связи с чем для изучения кинетики реакции взаимодействия урацилов с пероксидом водорода использовали метод кинетической спектрофотометрии (спектрофотометр Shimadzu UV-2401PC). Реакцию проводили в термостатируемых кварцевых кюветах толщиной 1 см, находящихся в кюветном отделении прибора; объем каждой кюветы 3 мл. Кинетику реакции изучали при длинах волн, соответствующих максимуму поглощения изучаемых соединений. Было установлено, что в области исследуемых длин волн связь оптической плотности с концентрацией урацила удовлетворяет закону Бугера-Ламберта-Бера. Из данной зависимости и были найдены значения коэффициентов экстинкции, которые использовали в дальнейших расчетах.

В качестве растворителя использовали 1,4-диоксан и бидистиллированную воду. 1,4-Диоксан предварительно очищали по методике, описанной в литературе [12]. Бидистиллированную воду получали по стандартной методике. Пероксид водорода дополнительной очистке не подвергали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические характеристики взаимодействия исследуемых соединений с пероксидом водорода изучали в двух средах: в воде и 1,4-диоксане.

С помощью слежения за концентрацией исследуемых соединений было установлено, что с увеличением начальной концентрации урацила начальная скорость его расходования возрастает линейно, что говорит о первом концентрационном порядке реакции по урацилу (рис. 1, коэффициент корреляции $R = 0,98 - 0,99$).

Удовлетворительная логарифмическая анаморфоза кинетических кривых расходования урацилов в соответствии с уравнением

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = k't$$

также свидетельствует о первом порядке реакции по концентрации урацила (рис. 2). Найденные из

этих экспериментальных данных константы скорости реакции псевдопервого порядка приведены в табл. 1.

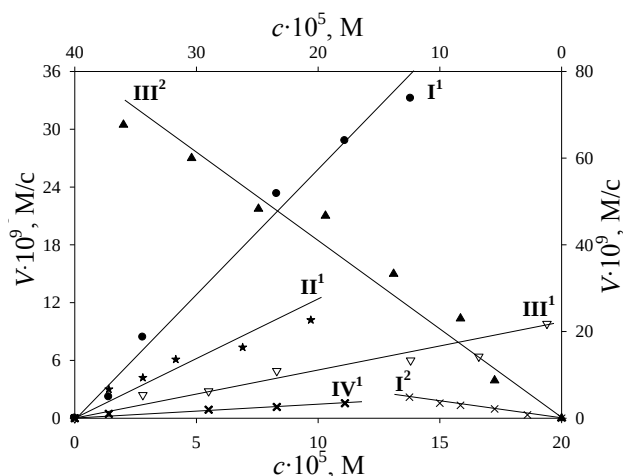


Рис. 1. Зависимость начальной скорости расходования урацила от его начальной концентрации (¹вода, ²1,4-диоксан).

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,01 \text{ M}$, 348 K

Fig. 1. The dependence of initial rate of uracil consumption versus its initial concentration (¹water, ²1,4-dioxane). $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.01 \text{ mol/L}$, 348 K

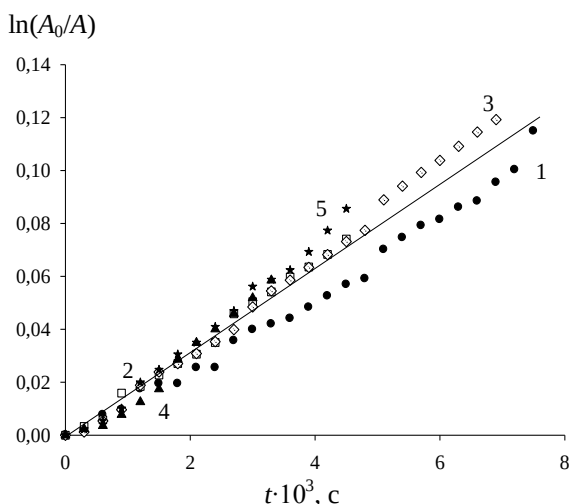


Рис. 2. Логарифмическая анаморфоза кинетических кривых расходования 5-гидрокси-6-метилурацила различной начальной концентрации в 1,4 - диоксане: 1 – $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 2 – $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 3 – $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 4 – $10,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 5 – $12,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,01 \text{ M}$, 348 K

Fig. 2. Logarithmic anamorphosis of the kinetic curves of 5-hydroxy-6-methyluracil consumption of different initial concentration in 1,4-dioxane: 1 – $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, 2 – $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, 3 – $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, 4 – $10,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, 5 – $12,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.01 \text{ mol/L}$, 348 K

Ранее было найдено [13,14], что при взаимодействии фенолов и аминов с гидропероксидом кумила наблюдается первый порядок как для ингибитора, так и для гидропероксида. На примере реакции взаимодействия 5-гидрокси-6-метилурацила с пероксидом водорода также было установлено, что порядок реакции по пероксиду водо-

рода первый, о чем свидетельствует удовлетворительная линейная зависимость скорости расходования урацила от начальной концентрации пероксида водорода (рис. 3). Исходя из этого, были рассчитаны константы скорости бимолекулярной реакции взаимодействия производных урацила с пероксидом водорода по уравнению (табл. 1).

Таблица 1

Константы скорости реакции взаимодействия производных урацила с пероксидом водорода;
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,01 \text{ M}$, 348 K

Table 1. The rate constants of uracil derivatives interaction with hydrogen peroxide; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.01 \text{ mol/L}$, 348 K

Урацил	1,4-Диоксан	Вода
	$k' \cdot 10^4, \text{ c}^{-1}$ $k \cdot 10^2, \text{ л·моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	
I	$(0,36 \pm 0,02)$	$(2,80 \pm 0,08)$ $(2,30 \pm 0,20)^*$
II	-	$(1,25 \pm 0,12)$
III	$(3,16 \pm 0,34)$	$(0,51 \pm 0,11)$
IV	-	$(0,17 \pm 0,06)$

Примечание: * константа скорости бимолекулярной реакции, полученная из зависимости на рис. 3

Note: * rate constant of bimolecular reaction obtained from the dependence in Fig. 3

$$k = \frac{k'}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

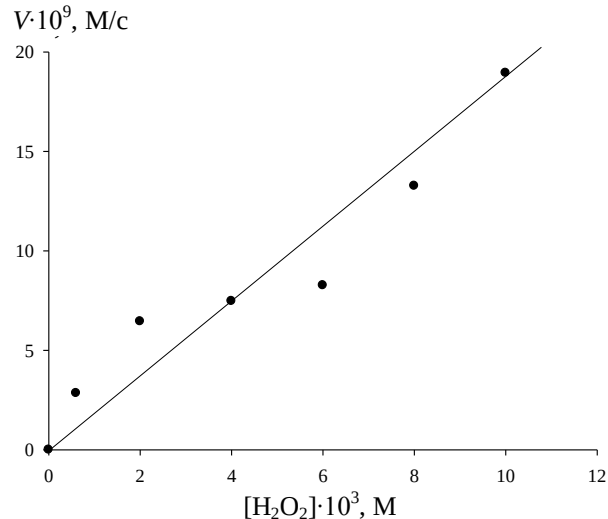


Рис. 3. Зависимость начальной скорости расходования 5-гидрокси-6-метилурацила от начальной концентрации пероксида водорода. $[\text{I}]_0 = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 348 K

Fig. 3. Dependence of initial rate of 5-hydroxy-6-methyluracil consumption versus initial concentration of hydrogen peroxide. $[\text{I}]_0 = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, 348 K

Соединения I, II и IV подчиняются уравнению Гамета $\lg k = \lg k_0 + \rho \sigma^*$ (рис. 4, коэффициент корреляции $R = 0,98$), где ρ – константа реакционной серии для данной реакции, σ – постоянная Гаммета [15].

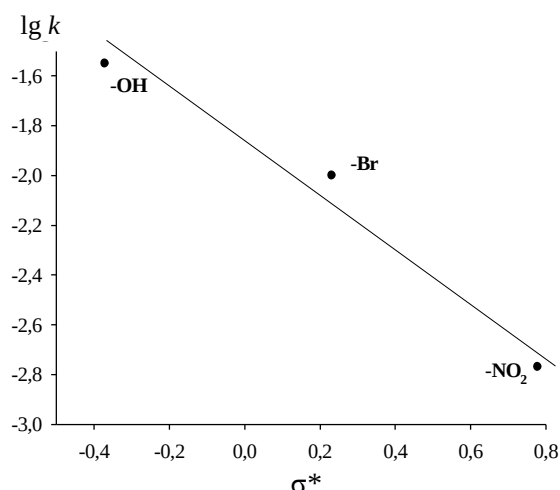


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости бимолекулярной реакции от индукционной постоянной Гаммета
Fig. 4 Logarithm of the bimolecular reaction rate constant versus the Gammet induction constant

В интервале температур 333 – 360 К была изучена температурная зависимость константы скорости реакции урацилов с пероксидом водорода и получено удовлетворительное согласие с уравнением Аррениуса (рис. 5, $R = 0,99$).

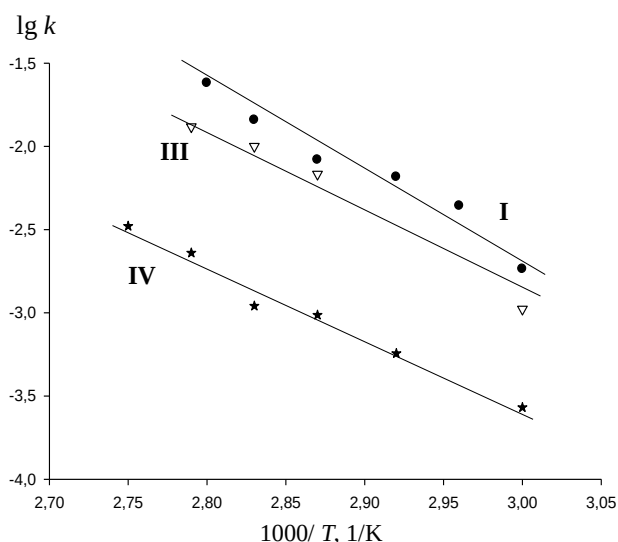


Рис. 5. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции от обратной температуры. $[H_2O_2]_0 = 0,01$ M, $[I]_0 = 11,1 \cdot 10^{-5}$ M, $[III]_0 = 13,8 \cdot 10^{-5}$ M, $[IV]_0 = 8,3 \cdot 10^{-5}$ M
Fig. 5 The bimolecular reaction rate constant versus reverse temperature. $[H_2O_2]_0 = 0,01$ mol/L, $[I]_0 = 11,1 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $[III]_0 = 13,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $[IV]_0 = 8,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L

Из данной зависимости определены активационные параметры реакции в виде энергии активации и предэкспоненциального множителя (табл. 2).

Для выявления роли кислорода в изучаемой реакции были поставлены опыты, в которых воздух перед опытом удаляли из реактора барботажем аргона. При этом было установлено, что

скорость расходования урацила практически не изменилась при разных температурах, о чем свидетельствует близость аррениусовских параметров (табл. 2). Это говорит о том, что на протяжении опыта возможные окислительные процессы не оказывают заметного влияния на скорость изучаемой реакции.

Таблица 2

Активационные параметры взаимодействия производных урацила с пероксидом водорода;
 $[H_2O_2]_0 = 0,01$ M, $[I]_0 = 11,1 \cdot 10^{-5}$ M, $[III]_0 = 13,8 \cdot 10^{-5}$ M, $[IV]_0 = 8,3 \cdot 10^{-5}$ M

Table 2. The activation parameters of uracyl derivatives interaction with hydrogen peroxide; $[H_2O_2]_0 = 0,01$ M, $[I]_0 = 11,1 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $[III]_0 = 13,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c[IV]_0 = 8,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L

Урацил	E , кДж/моль	lgA
I	96 ± 26	$12,4 \pm 2,0$
III	103 ± 33	$13,2 \pm 2,6$
IV	83 ± 16	$9,4 \pm 1,8$
I без кислорода	96 ± 25	$12,0 \pm 2,3$

ВЫВОДЫ

1. Определены константы скорости бимолекулярной реакции взаимодействия соединений I – IV с пероксидом водорода при 348 К, которые равны в 1,4-диоксане: $k \cdot 10^2$, л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ = $(0,36 \pm 0,02)$, $(3,16 \pm 0,34)$ для 5-гидрокси-6-метилурацила (I) и 5-амино-6-метилурацила (III) соответственно; в воде $k \cdot 10^2$, л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ = $(2,80 \pm 0,08)$, $(1,25 \pm 0,12)$, $(0,51 \pm 0,11)$, $(0,17 \pm 0,06)$ для 5-гидрокси-6-метилурацила (I), 5-бром-6-метилурацила (II), 5-амино-6-метилурацила (III), 5-нитро-6-метилурацила (IV) соответственно.

2. Определена температурная зависимость константы скорости бимолекулярной реакции взаимодействия урацила с пероксидом водорода для соединений I, III, IV:

$$lgk = (12,4 \pm 2,0) - (96 \pm 26)/\Theta, \quad (I)$$

$$lgk = (13,2 \pm 2,6) - (103 \pm 33)/\Theta, \quad (III)$$

$$lgk = (9,4 \pm 1,8) - (83 \pm 16)/\Theta, \quad (IV)$$

где $\Theta = 19,1 \cdot 10^{-3} \cdot T$, Дж/моль

ЛИТЕРАТУРА

- Сейфулла Р.Д., Борисова И.Г. // Фармакология и токсикология. 1990. Т. 53. № 6. С. 3-10;
Seiyfulla R.D., Borisova I.G. // Farmakologiya i toksikologiya. 1990. V. 53. N 6. P. 3-10 (in Russian).
- Мышкин В.А., Бакиров А.Б. Оксиметилурацил. Уфа. 2001. 218 с;
Myshkin V.A., Bakirov A.B. Oxymethyluracil. Ufa. 2001. 218 p. (in Russian).
- Азев Ю.А., Шоршнев С.В., Габель Д. // Хим.-фарм. журн. 2002. Т. 36. № 3. С. 38-42;
Azev Yu.A., Shorshnev S.V., Gabel' D. // Khim.-Farm. Zhurn. 2002. V. 36. N 3. P. 38-42 (in Russian).

4. Левин А.И. // Сов. медицина. 1969. № 11. С. 81-84;
Levin A.I. // Sov. Meditsyna. 1969. N 11. P. 81-84 (in Russian).
5. Гарифуллина Г.Г., Денисова С.Б., Хайруллина В.Р., Герчиков А.Я. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 7. С. 102-106;
Garifullina G.G., Denisova S.B., Khairullina V.R., Gerchikov A.Ya. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2003. V. 46. N 7. P. 102-106 (in Russian).
6. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна. 2000. Т. 2. С. 160-161;
Mashkovskiy M.D. Grags. M.: Novaya Volna. 2000. V. 2. P. 160-161 (in Russian).
7. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника. 1975. 335 с.;
Denisov E.T., Mitskevich N.I., Agabekov V.E. Mechanism of liquid-phase oxidation of oxygen-containing compounds. Minsk: Nauka i tekhnika. 1975. 335 p. (in Russian).
8. Ахатова Г.Р., Сафарова И.В., Герчиков А.Я. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 20. №5. С. 11-15;
Akhatova G.R., Safarova I.V., Gerchikov A.Ya. // Butlerov communications. 2010. V. 20. N 5. P. 487-489
9. Даутова И.Ф., Ахатова Г.Р., Сафарова И.В., Герчиков А.Я., Хурсан С.Л. // Докл. АН. 2010. Т. 431. № 4. С. 487-489;
Dautova I.F., Akhatova G.R., Safarova I.V., Gerchikov A.Ya., Khyrsan S.L. // Dokl. AN. 2010. V. 431. N 4. P. 487-489 (in Russian).
10. Ахатова Г.Р., Сафарова И.В., Герчиков А.Я. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 1. С. 3-7;
Akhatova G.R., Safarova I.V., Gerchikov A.Ya. // Kinetika i Katalis. 2011. V. 52. N 1. P. 3-7 (in Russian).
11. Герчиков А.Я., Гарифуллина Г.Г., Сафарова И.В., Кривоногов В.П. // Вестник БашГУ. 2004. №3. С. 73- 76;
Gerchikov A.Ya., Garifullina G.G., Safarova I.V., Krivonogov V.P. // Vestnik BashGU. 2004. N 3. P. 73 – 76 (in Russian).
12. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Иностр. лит-ра. 1958. 500 с.;
Weissberger A., Proskauer E., Riddick J. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. M.: Inostr. lit-ra. 1958. 500 p. (in Russian).
13. Мартемьянов В.С., Денисов Е.Т., Самойлова Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. №5. С. 1039-1042;
Martemianov V.S., Denisov E.T., Samoiylova L.A. // Izv. AN SSSR. Ser. Khim. 1972. N 5. P. 1039-1042 (in Russian).
14. Мартемьянов В.С., Денисов Е.Т., Федорова В.В. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. №2. С. 303-307;
Martemianov V.S., Denisov E.T., Fedorova V.V. // Kinetika i Katalis. 1972. V. 13. N 2. P. 303-307 (in Russian).
15. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа. М.: Наука. 1988. 110 с.;
Vereshchagin A.N. Inductive effect. Constants of substituents for correlation analysis. M.: Nauka. 1988. 110 p. (in Russian).

Кафедра физической химии и химической экологии

УДК 541.183+541.123.2

О.А. Федяева

СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xHg_{1-x}Te$

(Омский государственный технический университет)
e-mail: phisicem@omgtu.ru

С привлечением методов ИК спектроскопии и волюмометрического изучена совместная адсорбция диоксида углерода и водорода на полупроводниковых катализаторах $CdTe$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Показано, что гидрирование диоксида углерода протекает через стадию образования поверхностного формиатного комплекса, продуктами разложения которого являются CO , CO_2 , H_2 и H_2O . Установлен преимущественно ударный механизм совместной адсорбции газов. Наиболее активным компонентом в смеси диоксида углерода и водорода выступает диоксид углерода. Предложены схемы каталитического гидрирования диоксида углерода на $CdTe$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$.

Ключевые слова: адсорбция, активные центры, механизм адсорбции, каталитическое гидрирование

Гидрирование диоксида углерода с участием металлических катализаторов, также как и гидрирование монооксида углерода, в зависимости от условий проведения процесса приводит к образованию метана, высших углеводородов,

спиртов, водяного газа [1]. Изучение данной реакции на алмазоподобных полупроводниках ($CdSe$, $ZnSe$, $ZnTe$, $GaAs$) показало, что как и на некоторых металлических катализаторах, гидрирование CO_2 протекает через стадию образования поверх-

ностного формиатного комплекса, продуктами разложения которого в условиях термодесорбции являются CO и H₂O [2].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования представляли собой пластины объемных монокристаллов Cd_xHg_{1-x}Te ($x = 0,210 - 0,223$), легированные индием, в дальнейшем именуемые КРТ-ИР, ориентации (100); порошки CdTe и КРТ-ИР,готавливаемые измельчением объемных монокристаллов.

Адсорбцию смеси CO₂ + H₂ (2:1) изучали методами ИК спектроскопии и волюмометрическим, описанными в [3, 4]. Получение газов и их очистку проводили по стандартным методикам [5].

ИК-Фурье спектры вакуумированных образцов и выдержанных в газах снимали на приборе «Престиж» фирмы Shimadzu в диапазоне волновых чисел 500–4000 см⁻¹. Для съемки спектров использовали вакуумные кюветы с прозрачными для ИК-излучения окнами из KBr (400–1400 см⁻¹) или CaF₂ (1200–4200 см⁻¹).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение совместной адсорбции CO₂ + H₂ на образцах CdTe и КРТ-ИР методом Фурье-ИК-спектроскопии показало, что ИК спектры представлены полосами внеплоскостных деформационных колебаний связи π_{C-H} в муравьиной кислоте (741, 720, 678, 668, 656, 649, 617 см⁻¹), адсорбированными CO₂ (2311 – 2377 см⁻¹) и CO (2120, 2150 см⁻¹). Полосы поглощения в области волновых чисел 617 – 741 см⁻¹ аналогичны спектру молекулярно-адсорбированной HCOOH.

Изобары адсорбции CO₂ и смеси газов CO₂ + H₂ на CdTe и КРТ-ИР имеют внешнее сходство (рис. 1, 2). Заслуживают внимания следующие моменты. Химическая адсорбция индивидуальных газов CO₂ и H₂ на КРТ-ИР вследствие преобладания десорбционных процессов сопровождается увеличением давления в реакционном объеме [6]. Величины адсорбции смеси газов CO₂ + H₂ на КРТ-ИР в области температур 253–320 К имеют положительные значения, а начиная с 325 К – отрицательные. Отрицательная адсорбция смеси газов CO₂ + H₂ наблюдается также и на CdTe при температурах выше 273 К. Изобара адсорбции смеси газов CO₂ + H₂ на КРТ-ИР имеет «особые точки»: она пересекается с изобарами адсорбции CO₂ и H₂ при температурах 330 К и 360–370 К соответственно. Наличие на изобарах совместной адсорбции газов «особых точек» указывает на участие в адсорбционном процессе частиц, находящихся в молекулярной и ион-радикальной формах (например, H₂⁺, H⁺, CO₂⁻).

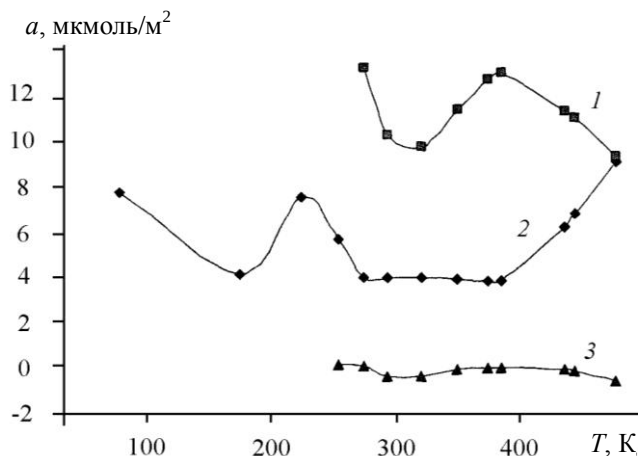


Рис. 1. Изобары адсорбции CO₂ (1), H₂ (2), CO₂ + H₂ (3) на CdTe при P = 8 Па

Fig. 1. Isobars of adsorption of CO₂ (1), H₂ (2), CO₂ + H₂ (3) on CdTe at P = 8 Pa

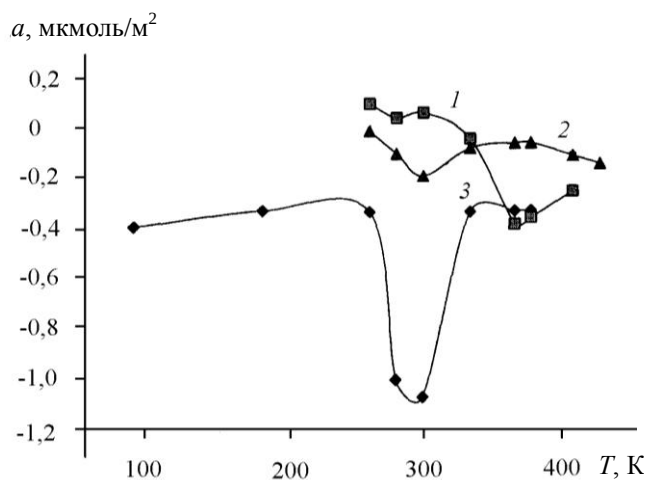


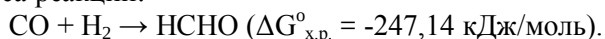
Рис. 2. Изобары адсорбции CO₂ + H₂ (1), CO₂ (2), H₂ (3) на КРТ-ИР при P = 8 Па

Fig. 2. Isobars of adsorption of CO₂ + H₂ (1), CO₂ (2), H₂ (3) on КРТ-ИР at P = 8 Pa

Адсорбируемость газов можно представить следующими неравенствами: $\alpha_{\text{CO}_2} > \alpha_{\text{H}_2} > \alpha_{\text{CO}_2 + \text{H}_2}$ на CdTe и $\alpha_{\text{CO}_2} > \alpha_{\text{H}_2}$ на КРТ-ИР. Поскольку адсорбируемость CO₂ на CdTe и КРТ-ИР выше адсорбируемости водорода, то в смеси газов CO₂ + H₂ активным компонентом будет выступать CO₂. При этом возможен ударный механизм совместной адсорбции газов CO₂ и H₂. Ввиду того, что активные центры адсорбции для молекул CO₂ и H₂ отличаются (в случае адсорбции водорода преимущественную роль играют структурные дефекты, а в случае адсорбции CO₂ – поверхностные атомы при участии близлежащих дефектов), то каталитическая реакция гидрирования может протекать также в адсорбционном слое в соответствии с механизмом Лэнгмюра – Хиншельвуда. При этом в каталитическом акте будут участвовать поверхностные формиатные структуры (в ИК

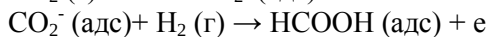
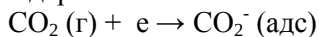
спектрах наблюдаем серию полос 741 - 617 см⁻¹, отвечающих муравьиной кислоте). Поверхностные комплексы муравьиной кислоты могут разлагаться с образованием продуктов реакции в виде CO, CO₂, H₂ и H₂O. Так, согласно результатам хроматографического анализа продуктов разложения HCOOH установлено, что при температурах 294-363 К реакция разложения HCOOH на CdTe идет как в сторону дегидрирования, так и дегидратации, а начиная с 425 К превалирует процесс дегидрирования [7]. На КРТ-ИР муравьиная кислота разлагается преимущественно по механизму дегидрирования (температура начала каталитического превращения – 332 К).

Есть основания полагать, что среди продуктов каталитического превращения HCOOH присутствует газообразный формальдегид. Так в ИК спектрах совместной адсорбции CO₂ + H₂ присутствует полоса поглощения 668 см⁻¹, характерная для связи C-H в формильном лиганде. Образованию формальдегида способствуют одновременное протекание реакции дегидратации и дегидрирования HCOOH, вторичные взаимодействия CO и H₂ в адсорбционном слое. Термодинамическая возможность образования формальдегида из CO и H₂ подтверждается также расчетом энергии Гиббса реакции:

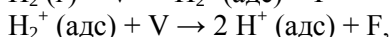
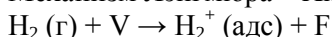


На основании изложенных фактов совместную адсорбцию CO₂ + H₂ на CdTe и КРТ-ИР можно представить уравнениями двух конкурирующих механизмов:

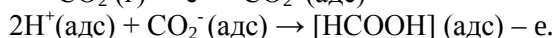
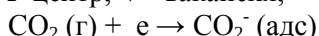
Ударный механизм



Механизм Лэнгмюра – Хиншельвуда



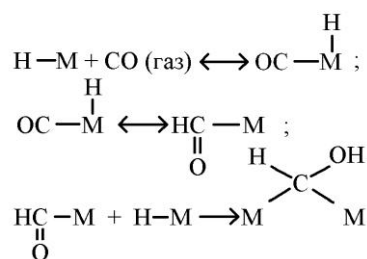
где F – F-центр, V – вакансия;



Далее разложение поверхностного формиатного комплекса идет параллельно как в сторону дегидрирования, так и дегидратации:



Последующие стадии аналогичны механизму гидрирования CO:



Исследование совместной адсорбции диоксида углерода и водорода на образцах CdTe и КРТ-ИР показало, что ответственным за гидрирование является диоксид углерода, адсорбированный в донорно-акцепторной форме. Как и на других алмазоподобных полупроводниках, гидрирование CO₂ протекает через стадию образования поверхностного формиатного комплекса, продуктами разложения которого являются CO, CO₂, H₂ и H₂O. Выявлены температурные области наибольшей химической адсорбции компонентов и их наибольшего взаимодействия в смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Задов В.Е., Любашкин А.В., Соколенко В.А., Товбис М.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 3-5;
Zadov V.E., Lyubyashkin A.V., Sokolenko V.A., Tovbis M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Teknol. 2010. V.53. N 4. P. 3-5 (in Russian).
2. **Кировская И.А.** Полупроводниковые катализаторы. Омск: Изд-во ОмГТУ. 2004. 272 с.;
Kirovskaya I.A. Semi-conductor catalysts. Omsk: OmGTU. 2004. 272 p. (in Russian).
3. **Кировская И.А.** Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: ИГУ. 1988. 168 с.;
Kirovskaya I.A. Surface properties of diamond-like semi-conductors. Surface chemical composition. Catalysis. Irkutsk: IGU. 1988. 168 p. (in Russian).
4. **Кировская И.А.** Адсорбционные процессы. Иркутск: ИГУ. 1995. 300 с.;
Kirovskaya I.A. Adsorption processes. Irkutsk: IGU. 1995. 300 p. (in Russian).
5. **Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А.** Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат. 1963. 420 с.;
Rapoport F.M., Il'inskaya A.A. Laboratory methods of pure gases obtaining. M.: Goskhimizdat. 1963. 420 p.
6. **Федяева О.А.** Физико-химические свойства поверхности полупроводниковой системы CdHgTe// Автореф. канд. хим. наук. Омск: ОмГТУ. 1998. 19 с.;
Fedyayeva O.A. Physical-chemical properties of surface of CdHgTe semi-conductor system // Extended abstract of candidate dissertation on chemical science. Omsk: OmGTU. 1998. 19 p. (in Russian).
7. **Кировская И.А., Федяева О.А., Северина Е.В.** // Материалы VI Междунар. науч.-техн. конф. «Динамика систем, механизмов, машин». Омск. 2007. С. 214-217;
Kirovskaya I.A., Fedyayeva O.A., Severina E.V. // Proceedings of VI Int. Scientific-Technical Conf. Dynamics of systems, mechanisms and machines. Omsk. 2007. P. 214-217 (in Russian).

Кафедра физической химии

В.Б. Харитонцев, П.О. Андреев

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ САМАРИЯ С СЕЛЕНОМ

(Тюменский государственный университет)
e-mail: b-906@mail.ru

Взаимодействие металлического самария дисперсностью 0.01 мм с селеном в запаянной ампуле происходит в интервале 570 – 1270 К, что приводит к образованию в частицах слоев фаз: SmSe , Sm_3Se_4 , Sm_2Se_3 , SmSe_2 . Для соотношений $1\text{Sm}:2\text{Se}$ в изотермических режимах при 770 К, 1070 К, 1270 К образуется SmSe_2 (100%). Для исходных соотношений самарий : селен при 1270 К образуются следующие фазы: $2\text{Sm}:3\text{Se}$ - γ - Sm_3Se_4 - Sm_2Se_3 типа Th_3P_4 , $a = 0,8820$ нм; $3\text{Sm}:4\text{Se}$ - γ - Sm_3Se_4 , $a = 0,8925$ нм; $1\text{Sm}:1\text{Se}$ - SmSe (45%) типа NaCl , $a = 0,620$ нм, и γ - Sm_3Se_4 - Sm_2Se_3 - 40%, $a = 0,8861$ нм. При 1070 К получена низкотемпературная модификация α - Sm_2Se_3 .

Ключевые слова: селениды самария, фазовый состав, температурные интервалы, взаимодействия фаз, диссоциация дисселенида

Самарий с селеном образуют соединения SmSe , Sm_3Se_4 , Sm_2Se_3 , SmSe_2 [1]. В SmSe под действием всестороннего давления $5 \cdot 10^9$ Па (при 300°K) происходит переход «полупроводник-металл», при котором ионы Sm^{2+} меняют степень окисления и переходят в Sm^{3+} . В полупроводниковой модификации SmSe происходит эффект «самолегирования», при котором 4f-уровни выступают в роли донорных примесей [2]. Фазы Sm_3Se_4 , Sm_2Se_3 также проявляют полупроводниковые свойства. Физические эффекты, проявляющиеся в селенидах самария, определяют практическую значимость соединений.

Получают селениды самария преимущественно прямым методом при взаимодействии металлического самария с селеном и нахождении веществ в предварительно вакуумированной и запаянной ампуле, которая термически обрабатывается. Преимущество прямого метода синтеза состоит в возможности получения шихты с исходно заданным соотношением компонентов. Отработаны методы гомогенизации продуктов взаимодействия в запаянных ампулах в муфельных печах или при более высоких температурах при индукционном нагреве графитового тигля [1].

Желательно уже при ампульном синтезе достигать максимально возможного выхода целевого продукта. В литературе не обнаружено сведений по температурным интервалам протекания реакции взаимодействия металлического самария с селеном, фазового состава образующейся шихты в зависимости от условий термической обработки. Не рассматривалась термодинамика основных и побочных реакций.

Соединение SmSe имеет кубическую структуру типа NaCl ; $a = 0,620$ нм; $T_{\text{пл}} = 2410$ К. Структу-

ра Sm_3Se_4 кубического типа Th_3P_4 ; $a = 0,8894$ нм; $T_{\text{пл}} = 2110$ К. Структура γ - Sm_2Se_3 также кубического типа Th_3P_4 ; $a = 0,8875$ нм; $T_{\text{пл}} = 2220$ К. Фаза α - Sm_2Se_3 имеет ромбическую структуру типа Sb_2S_3 ; $a = 1,127$ нм; $b = 0,409$ нм; $c = 1,103$ нм. Фаза SmSe_2 имеет ромбическую структуру типа ErSe_2 ; $a = 1,607$ нм, $b = 1,647$ нм, $c = 1,207$ нм [3].

Цель настоящей работы состоит в установлении температурных интервалов взаимодействия стружки металлического самария с селеном, находящихся в запаянной кварцевой ампуле, определении фазового состава продуктов взаимодействия в зависимости от температурных режимов обработки шихты.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали металлический самарий марки СМ-1 и селен марки «ос. ч.» 22-4. Стружка самария имеет размеры: толщина 0,01 - 0,05 мм, удельная поверхность 1 г стружки составляет 100 - 120 см^2 , кусочки самария имеют овальную форму 1,5 - 2 мм, удельная поверхность образца массой 1 г составляет 1,1 - 1,3 см^2 . При изотермической обработке навеска самария и селена заданных соотношений массой 10 г находилась в ампуле объемом 10 мл. Начиная с 570 К, температуру поднимали каждые 24 часа на 50 К до температур 770, 1070, 1270 К, при которых ампулы выдерживали 300, 200 и 100 часов соответственно.

Микроструктурный анализ (МСА) проводили на металлографическом микроскопе МЕТАМ – ЛВ 31. При дифференциальном термическом анализе (ДТА) проба 0,2 г находилась в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле объемом 0,5 мл, скорость нагрева составляла 10°/мин [5]. ДТА проводили до 1470 К с точно-

стью определения 1° . Теплота фазового перехода определена на дифференциально-сканирующем калориметре «Setsys Evolution 1759». Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре «Дрон-3» в медном фильтрованном излучении (CuK_α - излучение, Ni - фильтр). Для обработки рентгенограмм использовали программный комплекс PDWin.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамически оценена возможность взаимодействия кварца с металлическим самарием по реакции: $4\text{Sm} + 3\text{SiO}_2 = 2\text{Sm}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$. По стандартным термодинамическим величинам, с помощью уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ оценена температура, при которой может произойти реакция. Значение оказалось значительно больше исследуемых интервалов температур (более 1770 K). Поэтому такая реакция исключалась в качестве побочной.

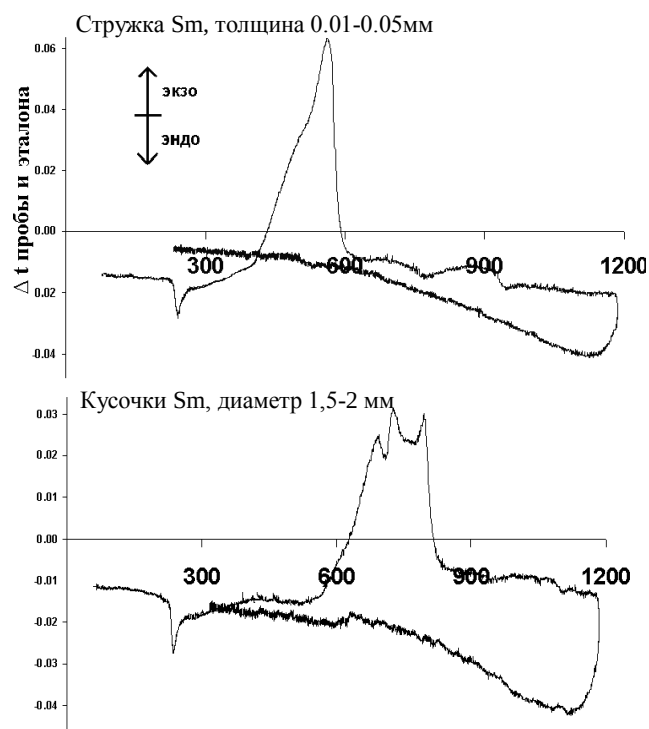


Рис. 1. Дифференциальные термические зависимости взаимодействия металлического самария с селеном при термической обработке веществ в интервале 298-1420 K, со скоростью нагрева $10^\circ/\text{мин}$. Навески веществ 0,2 г. находились в вакуумированной и запаиванной кварцевой ампуле объемом $0,3 \text{ см}^3$.
Fig. 1. Differential thermal dependence of interaction of metallic samarium with selenium at heat treatment of substances in the range of 298-1420 K. Heating rate is $10^\circ/\text{min}$. Samples of compounds of 0.2 g placed in 0.3 cm^3 vacuum degassed and sealed quartz ampoule

Температурные интервалы взаимодействия металлического самария с селеном в запаиванной ампуле зависят от дисперсности частиц самария. Взаимодействие элементов, сопровождающееся выделением теплоты, вызывает проявление

пиков на ДТА зависимостях. При использовании стружки самария экзоэффекты начинают проявляться при 570 K, в случае кусочков самария – при 820-870 K (рис. 1).

Гетерогенные реакции между металлом и жидким или парообразным селеном протекают через стадии диффузии атомов металла и селена через слои селенидных фаз образующихся на поверхности твердых частиц самария. В условиях программируемого нагрева до 1270 K взаимодействие простых веществ приводит к образованию в каждой отдельной частице слоев селенидных фаз, последовательность следования которых соответствует фазовым равновесиям в системе Sm – Se. В центре частиц остается металлический самарий, а далее следуют фазы SmSe , Sm_3Se_4 , Sm_2Se_3 , SmSe_2 . Скорость образования селенидных фаз, отражается на термограммах в виде экзоэффектов и зависит от условий термической обработки, удельной поверхности стружки или кусочков самария, распределение их по размерам, наличия трещин. Наличие в каждой из проб разнородных частиц исходного металлического самария определяет проявление на термограммах накладывающихся тепловых эффектов (рис. 1).

Фазовый состав продуктов взаимодействия самария с селеном в условиях изотермической обработки шихты зависит от ряда основных факторов: от температуры обработки; от соотношения количеств самария и селена в ампуле; от величины парциального давления паров селена над образующимися селенидами самария, от температурной устойчивости образующихся селенидов самария.

При нагреве в шихты $1\text{Sm}:2\text{Se}$ до 770 K, в ампуле образуется расплав селена ($T_{\text{пл}} \text{Se} = 490 \text{ K}$; $T_{\text{кип}} \text{Se} = 958 \text{ K}$). Равновесное давление паров селена в ампуле вычислено по уравнению $\lg P = 8,2354 - 5011/T$ и составляет при 770 K 0,233 мм. рт. ст. [4]. В ампуле объемом 10 мл при массе навески образца $1\text{Sm}:2\text{Se}$ 10 г, давление 0,233 мм. рт. ст. в расчете на состав пара Se_2 , обеспечивает нахождение в газовой фазе $7,61 \cdot 10^{-6} \text{ г Se}$. При попытке конденсации (замораживании) газовой атмосферы над уже синтезированной фазой SmSe_2 при 770 K зафиксированы следовые количества селена (менее 10^{-5} г). Для обеспечения равновесного давления паров селена над фазой SmSe_2 в газовой фазе остается менее 10^{-5} массы исходной навески селена. Для исходной шихты $1\text{Sm}:2\text{Se}$ вступление селена в химическое взаимодействие с самарием, при всех температурах экспериментов 770, 1070, 1270 K приводит к образованию однородной, по данным РФА, фазы SmSe_2 (таблица).

Таблица

Фазовые составы шихты после термической обработки

Table. Phase compositions of the mixture after heat treatment

Соотн. эл-тов	Фазовый состав шихты		
	770 K	1070 K	1270 K
1Sm:1Se	SmSe - 35%; SmSe ₂ - 35%; Sm - 30%	SmSe - 30%; γ-Sm ₂ Se ₃ - 40%; Sm - 30%	SmSe - 45%; γ-Sm ₂ Se ₃ - Sm ₃ Se ₄ - 40%; Sm - 15%
3Sm:4Se	γ-Sm ₃ Se ₄ - 30%; SmSe ₂ - 50%; Sm - 20%	γ-Sm ₂ Se ₃ - Sm ₃ Se ₄ (Th ₃ P ₄) - 90%; Sm - 10%	γ-Sm ₃ Se ₄
2Sm:3Se	SmSe ₂ - 70%; Sm - 30%	α-Sm ₂ Se ₃ - 50%; γ-Sm ₂ Se ₃ - Sm ₃ Se ₄ (Th ₃ P ₄) - 45%; Sm - 5%;	γ-Sm ₂ Se ₃ - Sm ₃ Se ₄ (Th ₃ P ₄)
1Sm:2Se	SmSe ₂	SmSe ₂	SmSe ₂

В условиях запаянной ампулы при 770 K фаза SmSe₂ присутствует в продуктах взаимодействия в количестве от 70% до 20% для различных исходных соотношений компонентов Sm:Se: от 2:3 до 1:1 (табл.). Образование фазы SmSe₂ соответствует принципу Ле Шателье. На первых стадиях синтеза из-за избытка в ампуле паров селена, будет образовываться та фаза, которая в наибольшей степени уменьшает давление селена, каковой является фаза SmSe₂. Диселенид самария образуется по поверхности стружки, кусочков самария, имеет рыхлую зернистую структуру, которая частично отделяется от исходных твердых частиц. Пространственное разделение находящихся в центре частиц фаз Sm, SmSe, Sm₂Se₃ и рыхлой зернистой структурой фазы SmSe₂ затрудняет дальнейшие твердофазные взаимодействия в шихте.

При 770 K фаза SmSe₂ устойчива при наличии в ампуле градиента температур 770-300 K (образец SmSe₂ – холодная зона). Состав твердой фазы SmSe₂ в форме таблетки массой 2 г после 300 ч отжига по данным весового анализа изменяется от SmSe_{2,000} до SmSe_{1,998}. Изменение фазового состава образца и параметров элементарной ячейки SmSe₂ не зафиксировано. Термическая устойчивость фазы SmSe₂ при 770 K, низкое парциальное давление паров селена, создаваемого за счет термической диссоциации фазы, определяют длительное одновременное присутствие в шихте металлического самария и диселенида самария (табл., отжиг 770 K).

Фаза SmSe₂ при 1070 K и 1270 K становится термически неустойчивой и диссоциирует. После 100 часов отжига образца SmSe₂, находящегося

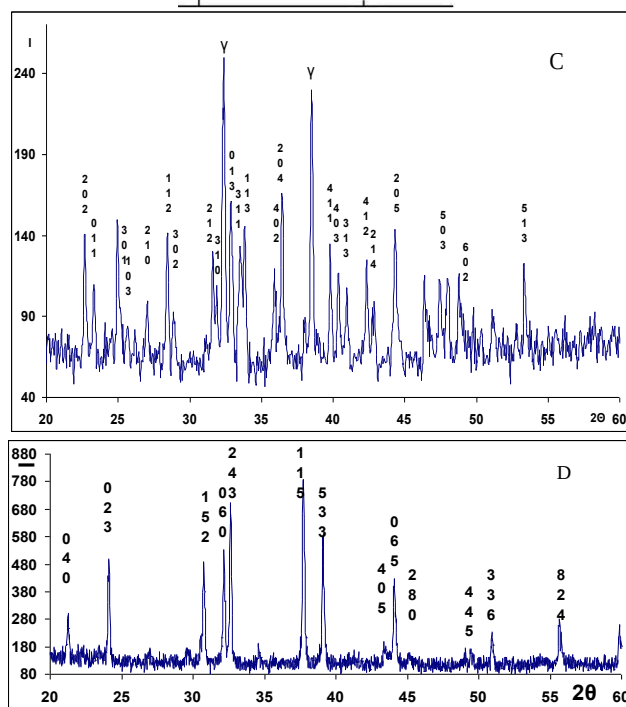
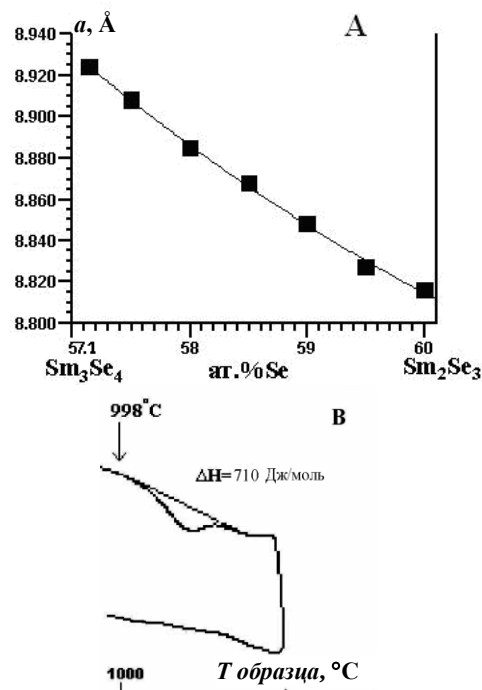


Рис. 2. А: зависимость параметра элементарной ячейки для образцов системы Sm₃Se₄-Sm₂Se₃, отожженных и закаленных при температуре выше 1750 K. В: данные дифференциально-сканирующей калориметрии для полиморфного перехода α-Sm₂Se₃ → γ-Sm₂Se₃. С: дифрактограмма α-Sm₂Se₃ (CuK_α, Ni-фильтр). D: дифрактограмма SmSe₂ (CuK_α, Ni-фильтр)

ся в запаянной ампуле при 1070 K и наличия в ампуле холодной зоны 300 K, зафиксировано протекание реакции $2\text{SmSe}_2 = \alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$. При тем-

пературе горячей зоны 1270 К термическая диссоциация SmSe_2 протекает за 15-20 мин. После часа обработки зафиксировано состояние системы $\text{SmSe}_2 = \text{SmSe}_{1,49} + 0,51\text{Se}$, которое при более продолжительных отжигах мало изменялось.

В ампулах с исходным соотношением $\text{Sm}:\text{Se}$ от 2:3 до 1:1 при температурах 1070, 1270 К, выделившийся из-за термической диссоциации SmSe_2 газообразный селен, вступает во взаимодействие с оставшимся металлическим самарием вследствие чего фазовый состав продуктов взаимодействия изменяется (стремится) к заданному исходным соотношением компонентов. В случае соотношений 2Sm:3Se при 1070 К преимущественно получается низкотемпературная модификация Sm_2Se_3 ромбической структуры типа Sb_2S_3 $a = 1,127$ нм; $b = 0,409$ нм; $c = 1,095$ нм, объем элементарной ячейки $V = 5,041$ нм³ (рис. 2). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии зафиксирован эндотермический тепловой эффект полиморфного перехода $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3 \rightarrow \gamma\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ при 1271 К, $\Delta H = 710$ Дж/моль (рис. 2). После охлаждения проба имеет структуру типа Th_3P_4 $a = 0,8825$ нм, как и у образца $\gamma\text{-Sm}_2\text{Se}_3$, термически обработанного при 1270 К. Для исходных соотношений самарий : селен при 1270 К образуются следующие фазы: 2Sm:3Se – $\gamma\text{-Sm}_3\text{Se}_4\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ типа Th_3P_4 , $a = 0,882$ нм; 3Sm:4Se – $\gamma\text{-Sm}_3\text{Se}_4$, $a = 0,8925$ нм (табл., отжиг 1070 К, 1270 К).

В двух параллельных обработках шихты 1Sm:1Se при 1070 К и 1270 К получены воспроизводимые результаты. Средний выход SmSe составил 45%. Образуется также γ -фаза из области твердого раствора $\gamma\text{-Sm}_3\text{Se}_4\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ со структурой типа Th_3P_4 , состав которой установили из построенного графика изменения параметра элементарной ячейки в области твердого раствора $\gamma\text{-Sm}_2\text{Se}_3\text{-}$

Sm_3Se_4 (рис. 2). Термодинамическая устойчивость твердого раствора $\text{Sm}_3\text{Se}_4\text{-Sm}_2\text{Se}_3$, низкое парциальное давление паров селена над ним, даже при 1270 К, затрудняет его взаимодействие с самарием с образованием SmSe .

Установленные закономерности взаимодействия металлического самария с селеном в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле позволяют подобрать температурные режимы, обеспечивающие при ампульном методе синтеза высокий выход фаз: SmSe_2 , $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3$, $\gamma\text{-Sm}_2\text{Se}_3$, $\gamma\text{-Sm}_3\text{Se}_4$. Главными факторами, влияющими на выход целевого продукта, являются температура и время отжига. При 770 К образуется SmSe_2 . Для увеличения фаз с большим содержанием селена необходимы последовательные отжики при 770 К, 1070 К до 300 и более часов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК 6К/143-09 (П 646).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ярембаш Е. И., Елисеев А. А.** Халькогениды редкоземельных металлов. М.: Наука. 1975. 257 с.; **Yarembash E.I., Eliseev A.A.** Chalcogenides of rare earth metals. M.: Nauka. 1975. 257 p. (in Russian).
2. **Смирнов И.А., Оскотский В.С.** // УФН. 1978. Т. 2. Вып. 2. С. 241-274; **Smirnov I.A., Oskotskiy V.S.** // UFN. 1978 V. 2. N 2. P. 241-274 (in Russian).
3. **Прибыльская Н.Ю.** Фазовые диаграммы систем лантаноид-селен и свойства образующихся фаз. Дис. ... к.х.н. Тюмень: Тюменский государственный ун-т. 1999; **Pribylskaya N.Yu.** Phase diagrams of lanthanide-selenium and properties of phases formed. Candidate dissertation on chemical science Tyumen.: TGU. 1999.
4. **Федоров П.И.** Химия и технология редких и рассеянных элементов. М.: Наука. 1976. 92 с.; **Fedorov P.I.** Chemistry and technology of rare and scattered elements. M.: Nauka. 1976. 92 p. (in Russian).

Кафедра неорганической и физической химии

Н.В. Белова*, Г.В. Гиричев*, Н.И. Гиричева**, И.Г. Зайцева*, И.О. Зябко*, А.В. Краснов*,
Н.П. Кузьмина***, С.А. Шлыков*

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПАРООБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ β -ДИКЕТОНАТОВ СКАНДИЯ

(* Ивановский государственный химико-технологический университет,

** Ивановский государственный университет,

*** Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова)

e-mail: belova@isuct.ru

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара в рамках второго закона термодинамики определены энтальпии сублимации бета-дикетонатов скандия: (I) ацетилацетоната $\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, (II) пивалоилацетоната $\text{Sc}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2)_3$, (III) пивалоилтрифторацетоната $\text{Sc}(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{F}_3)_3$ и (IV) гексафторацетилацетоната $\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{F}_6)_3$. Получены следующие величины (ккал/моль): 28.5(5) (I), 25.1(11) (II), 25.2(5) (III), 27.1(9) (IV).

Ключевые слова: β -дикетонаты металлов, ацетилацетонат скандия, пивалоилацетонат скандия, пивалоилтрифторацетонат скандия, гексафторацетилацетонат скандия, масс-спектрометрия, энтальпия сублимации

β -Дикетонаты металлов являются одним из классов комплексных соединений, обладающих повышенной летучестью при сравнительно низких температурах [1-2], что позволяет использовать их для низкотемпературного газофазного транспорта металла. Широкое применение β -дикетонатов в качестве молекулярных предшественников в CVD технологиях [3-6] делает особенно актуальными исследования процессов парообразования этих соединений, а также изучение состава газовой фазы. Хорошо известно, что летучесть и термическая устойчивость β -дикетонатов металлов в существенной степени определяются природой заместителей в лигандах. Авторами обзоров [1-2] предприняты попытки установить общие закономерности изменения летучести этих соединений в зависимости от вида лиганда и центрального атома. Однако, сравнение результатов исследований, выполненных различными методами, не позволяет сделать однозначные выводы о влиянии тех или иных функциональных групп в лиганде на процессы парообразования β -дикетонатов. Например, авторы [2] делают вывод об общей тенденции снижения летучести комплексов при введении в лиганд *трет*-бутильных групп. В то же время, согласно оценкам, сделанным авторами [7] на основании термогравиметрических измерений, замена метильных групп в ацетилацетонатах *трет*-бутильными в дипивалоилметанатах приводит, хотя и к небольшому, но увеличению летучести комплексов, несмотря на то, что увеличение массы молекул, казалось бы, должно снижать летучесть.

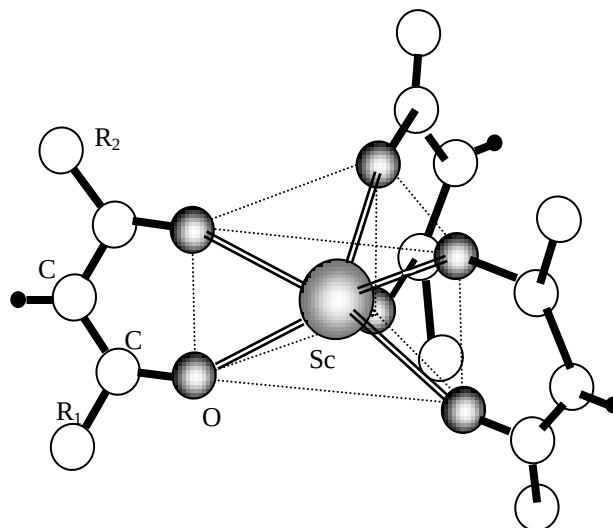


Рис. 1. Молекула β -дикетоната скандия. $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ в случае ацетилацетоната $\text{Sc}(\text{acac})_3$; $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ – для пивалоилацетоната, $\text{Sc}(\text{pac})_3$; $\text{R}_1=\text{CF}_3$, $\text{R}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ – для пивалоилтрифторацетоната, $\text{Sc}(\text{ptfa})_3$; $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{CF}_3$ – для трифторацетилацетоната, $\text{Sc}(\text{tfa})_3$; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CF}_3$ – для гексафторацетилацетоната; $\text{Sc}(\text{hfa})_3$; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ – для дипивалоилметаната, $\text{Sc}(\text{thd})_3$

Fig.1. β -diketonate of scandium. $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ for acetylacetonate $\text{Sc}(\text{acac})_3$; $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ for pivaloylacetonate, $\text{Sc}(\text{pac})_3$; $\text{R}_1=\text{CF}_3$, $\text{R}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ for pivaloylthrifluoroacetone, $\text{Sc}(\text{ptfa})_3$; $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{CF}_3$ for thrifluoroacetylacetonate, $\text{Sc}(\text{tfa})_3$; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CF}_3$ for hexafluoroacetylacetonate; $\text{Sc}(\text{hfa})_3$; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ for dipivaloylmethanate, $\text{Sc}(\text{thd})_3$

Следует отметить, что большинство работ, посвященных исследованию термодинамики парообразования β -дикетонатов металлов, основаны на измерении общего давления паров. В то же время установлено, что, например, для комплексов лантанидов, в газовой фазе над дипивалоил-

метанатами присутствуют только мономерные молекулы [8-10], в то время как в парах гексафторацетилацетонатов содержится достаточно большое количество олигомерных форм [11-12]. В связи с этим, интерпретация процессов парообразования подобных соединений невозможна без контроля состава газовой фазы.

Целью настоящего исследования являлось изучение процессов парообразования и состава газовой фазы четырех комплексов скандия (рис. 1) с β -дикетонами, имеющими различные заместители в лиганде, а также установление влияния природы заместителей на летучесть комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сублимация комплексов скандия: ацетилацетоната ($\text{Sc}(\text{acac})_3$, $\text{acac}=\text{CH}_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_3$), пивалоилацетоната ($\text{Sc}(\text{pac})_3$, $\text{pac}=\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_3$), пивалоилтрифторацетоната ($\text{Sc}(\text{ptfa})_3$, $\text{ptfa}=\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-CF}_3$), гексафторацетилацетоната ($\text{Sc}(\text{hfa})_3$, $\text{hfa}=\text{CF}_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-CF}_3$) изучена в рамках эффузионного метода

Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава газовой фазы. Масс-спектры получены на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [13-15] с диапазоном масс 1- 2500 а.е.м., при энергии ионизирующих электронов 50 эВ. Для исследования насыщенных паров $\text{Sc}(\text{hfa})_3$ использовалась эффузионная ячейка, выполненная из нержавеющей стали X18H10T, для трех остальных соединений использовали никелевую эффузионную ячейку. Температура ячеек измерялась с помощью вольфрам-рениевых термодпар ВР-5/20, откалиброванных по точкам плавления олова, алюминия и серебра. Исследуемый интервал температур составлял $72 \div 118^\circ\text{C}$ ($\text{Sc}(\text{acac})_3$), $63 \div 110^\circ\text{C}$ ($\text{Sc}(\text{pac})_3$), $44 \div 81^\circ\text{C}$ ($\text{Sc}(\text{ptfa})_3$), $23 \div 46^\circ\text{C}$ ($\text{Sc}(\text{hfa})_3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены масс-спектры паров изученных соединений. Ни для одного из четырех рассматриваемых комплексов в масс-спектрах не было зарегистрировано ионов с массой, превышающей массу молекулярного иона

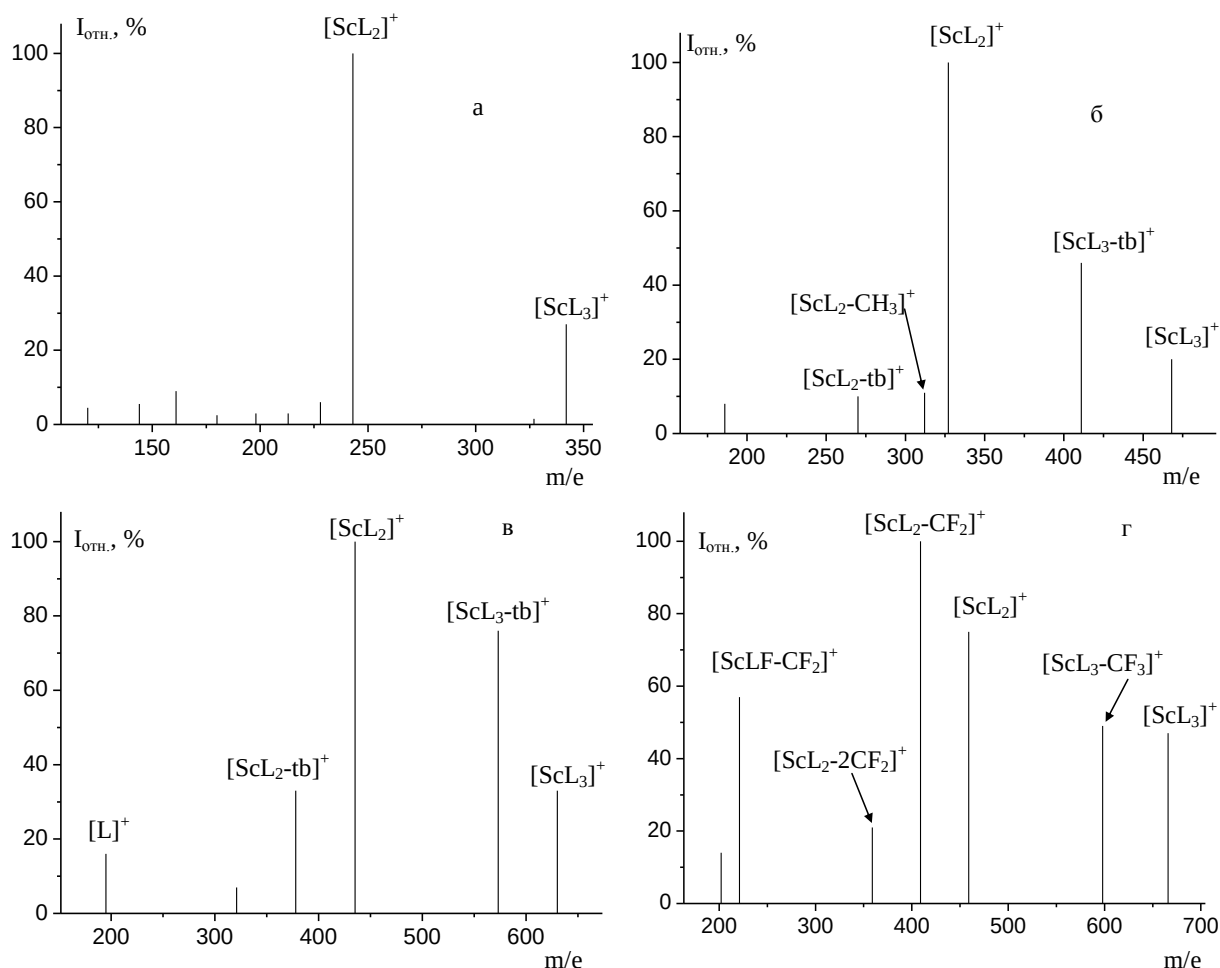


Рис. 2. Масс-спектры насыщенных паров β -дикетонатов скандия: а) $\text{Sc}(\text{acac})_3$, б) $\text{Sc}(\text{pac})_3$, в) $\text{Sc}(\text{ptfa})_3$, г) $\text{Sc}(\text{hfa})_3$. L- лиганд, $\text{tb}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Fig. 2. Mass spectra of saturated vapors of scandium β -diketonates. а) $\text{Sc}(\text{acac})_3$, б) $\text{Sc}(\text{pac})_3$, в) $\text{Sc}(\text{ptfa})_3$, г) $\text{Sc}(\text{hfa})_3$. L- ligand, $\text{tb}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$

$[\text{ScL}_3]^+$,¹ что свидетельствует об отсутствии олигомерных форм в насыщенных парах. Для всех изученных соединений наиболее интенсивным является ток иона, образованного при отрыве одного лиганда - $[\text{ScL}_2]^+$. Отметим, что такое поведение является характерным для трис-комплексов β -дикетонатов. Для соединений, содержащих в качестве заместителей *трет*-бутильные группы, достаточно интенсивными в масс-спектрах являются токи ионов, образованных с отрывом группы $\text{C}(\text{CH}_3)_3$. В случае $\text{Sc}(\text{hfa})_3$ под действием электронного удара происходит процесс отрыва группы CF_2 , что приводит к образованию ионов, в которых радикал CF_3 замещен на атом фтора. Образование подобных ионов в масс-спектрах электронного удара отмечалось и для других трис-комплексов гексафторацетилацетона [11-12,16] и, по-видимому, является характерным для соединений $\text{M}(\text{hfa})_3$. Интересно, что в масс-спектре $\text{Sc}(\text{ptfa})_3$, также имеющего одну группу CF_3 в качестве заместителя в лиганде, ионы, образованные с отрывом CF_2 -групп не имели высокой интенсивности. В этом случае фрагментация более активно протекает по пути элиминирования *трет*-бутильной группы.

Для токов наиболее интенсивных ионов в масс-спектрах каждого из изученных соединений были построены зависимости $\ln(I \cdot T) = f(1000/T)$, представленные на рис. 3. Во всех случаях эти функции хорошо аппроксимируются линейными зависимостями, что характерно для процесса парообразования, протекающего в данном диапазоне температур без изменения агрегатного состояния конденсированной фазы. Поскольку во всех случаях максимальная температура паров не превышала температуры плавления препаратов, можно заключить, что изучаемым процессом парообразования является сублимация. Отметим, что наклоны температурных зависимостей для токов различных ионов в случае каждого комплекса имеют близкие значения, что свидетельствует о происхождении ионов из одной молекулярной формы. Расчет энтальпий сублимации проводился в рамках II закона термодинамики на основе уравнения Клаузиуса – Клапейрона методом линейной регрессии. Измерения проводились в небольшом интервале температур, поэтому считается допустимым приближение, в котором энтальпия не зависит от температуры ($\Delta C_p = 0$). Величины полученных энтальпий сублимации приведены в таблице. Можно отметить, что энтальпии сублимации изученных комплексов скандия близки между собой.

Согласно полученным в настоящей работе

данным, введение *трет*-бутильных групп в лиганд, также как и трифторметильных, приводит к уменьшению величин энтальпий сублимации. Предполагая, что энтропия парообразования для исследованных комплексов примерно одинакова, можно говорить о некотором повышении летучести при замещении метильных групп на $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ и CF_3 . Причем, хелаты с *трет*-бутильными заместителями оказались даже более летучими, чем с трифторметильными. Подобный факт отмечался в работе [2] на основании данных по энтальпиям испарения некоторых комплексов скандия, хотя в этой же работе отмечалось, что для β -дикетонатов целого ряда других металлов летучесть увеличивается с введением в лиганд групп CF_3 и уменьшается с введением *трет*-бутильных групп.

В таблице вместе с данными по энтальпиям сублимации комплексов скандия, полученными в данной работе, приведены $\Delta H^0_{\text{субл}}$, полученные в рамках других методов исследования. Можно отметить, что полученная нами величина энтальпии сублимации для ацетилацетоната скандия близка к величине, найденной авторами [17]. В работе [7] энтальпии сублимации различных β -дикетонатов оценены по результатам термогравиметрических измерений. Можно отметить, что если $\Delta H^0_{\text{субл}}$ для $\text{Sc}(\text{acac})_3$, полученная авторами [7], незначительно отличается от найденной нами и авторами [17], то величина $\Delta H^0_{\text{субл}}$ для $\text{Sc}(\text{hfa})_3$ по данным [7] составляет всего 13.1 ккал/моль, что существенно ниже найденной нами величины 27.1(9) ккал/моль. Также существенно более низкими, чем найденные в данном исследовании, являются значения энтальпий сублимации, полученные в работе [18] методом изотенископа. Заметим, что в обзоре [1] подробно обсуждались недостатки этого метода и было отмечено, что данные, полученные методом изотенископа характеризуются не только более низкими величинами энтальпий сублимации, но и значительным расхождением данных в пределах метода. Авторы [1] делают вывод о неприменимости этого метода для исследования β -дикетонатов. Также заметим, что для соединений одинаковой природы, каковыми являются β -дикетонаты независимо от радикалов-заместителей и даже природы центрального атома, величины $\Delta H^0_{\text{субл}}$ не должны сильно отличаться. Результаты, полученные различными методами (за исключением метода изотенископа), показывают, что энтальпии сублимации различных β -дикетонатов составляют величины около 20 – 30 ккал/моль [1]. В связи с этим, вызывает сомнение величина $\Delta H^0_{\text{субл}} = 13.1$ ккал/моль, полученная на основании термогравиметрических измерений для $\text{Sc}(\text{hfa})_3$ [7].

¹ Здесь и далее L – лиганд.

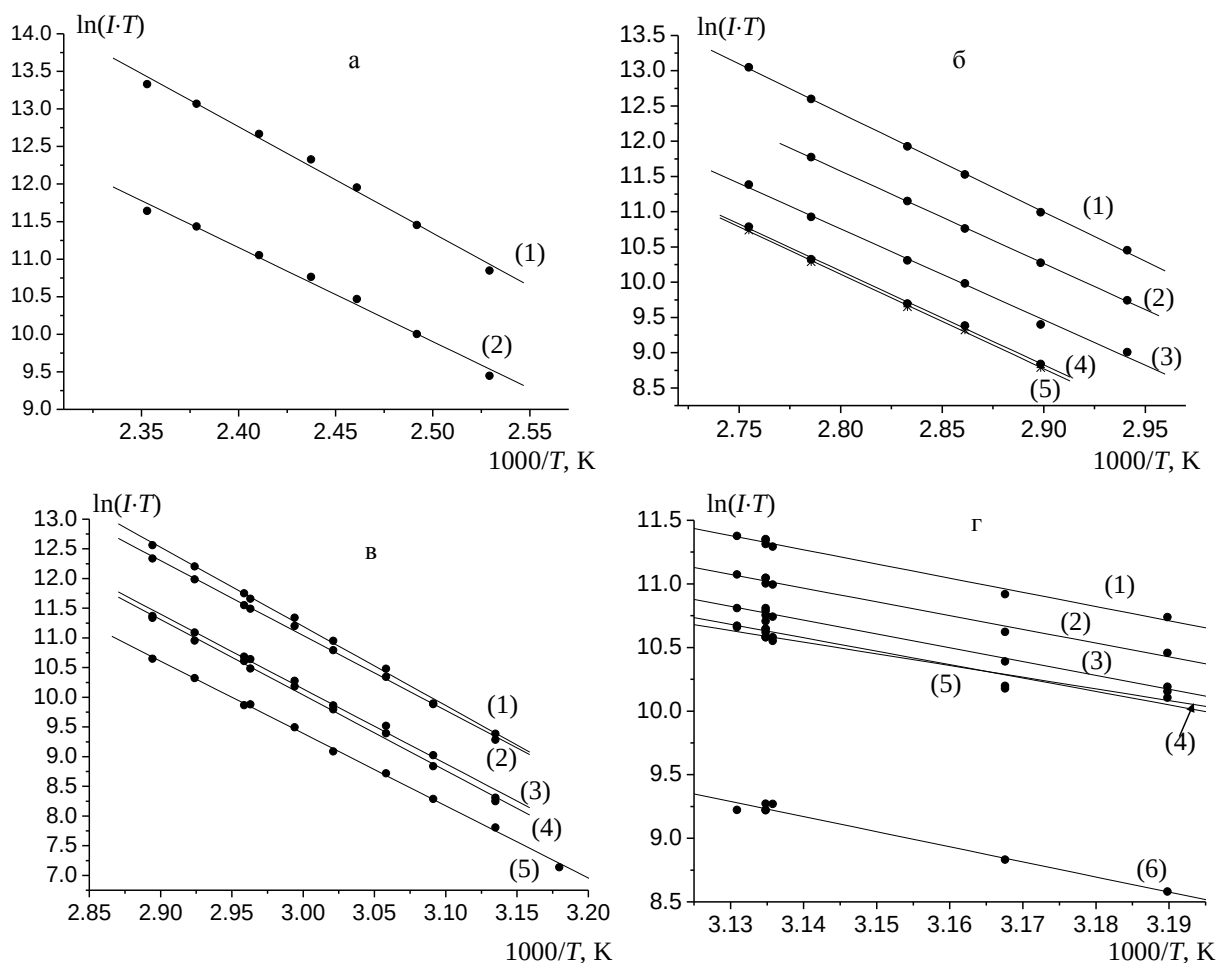


Рис. 3. Температурные зависимости $\ln(I \cdot T) = f(1000/T)$ ионных токов наиболее интенсивных ионов в масс-спектрах β -дикетонатов скандия: а) $\text{Sc}(\text{acac})_3$: (1) - $[\text{ScL}_2]^+$, (2) - $[\text{ScL}_3]^+$; б) $\text{Sc}(\text{pac})_3$: (1) - $[\text{ScL}_2]^+$, (2) - $[\text{ScL}_3\text{-tb}]^+$, (3) - $[\text{ScL}_3]^+$, (4) - $[\text{ScL}_2\text{-CH}_3]^+$, (5) - $[\text{ScL}_2\text{-tb}]^+$; в) $\text{Sc}(\text{ptfa})_3$: (1) - $[\text{ScL}_2]^+$, (2) - $[\text{ScL}_3\text{-tb}]^+$, (3) - $[\text{ScL}_3]^+$, (4) - $[\text{ScL}_2\text{-tb}]^+$, (5) - $[\text{L}]^+$; г) $\text{Sc}(\text{hfa})_3$: (1) - $[\text{ScL}_2\text{-CF}_3]^+$, (2) - $[\text{ScL}_2]^+$, (3) - $[\text{ScLF-CF}_2]^+$, (4) - $[\text{ScL}_3\text{-CF}_3]^+$, (5) - $[\text{ScL}_3]^+$, (6) - $[\text{ScLF-2CF}_3]^+$. L- лиганд, $\text{tb}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Таблица

Энтальпии сублимации (ккал/моль) некоторых β -дикетонатов скандия
Table. Molar enthalpies of sublimation for some scandium β -diketonates (kcal/mol)

$\text{Sc}(\text{acac})_3$	$\text{Sc}(\text{pac})_3$	$\text{Sc}(\text{ptfa})_3$	$\text{Sc}(\text{hfa})_3$	$\text{Sc}(\text{thd})_3$	$\text{Sc}(\text{tfa})_3$	Метод
28.5 (0.5) ($T=386$ K)	25.1 (1.1) ($T=353$ K)	25.2 (0.5) ($T=329$ K)	27.1 (0.9) ($T=316$ K)			М/с ^{а)} Наст. работа
29.6 (0.5) ($T=360$ K)						М/с [17]
				19.0 (0.5) ($T=298$ K)		Калориметрия [19]
22.7 ($T=428$ K)			13.1 ($T=348$ K)	21.5 ($T=428$ K)	18.6 ($T=388$ K)	ТГМ ^{б)} [7]
13.9 (0.2) ($T=423$ K)			14.4 (0.3) ($T=331$ K)		12.7 (0.3) ($T=390$ K)	Метод изо- тенископа [18]
23.8 (0.2) ($T=?$)						Спектро- фотометр. [20]

Примечание: ^{а)} – по данным метода масс-спектрометрии, ^{б)} – оценены по термогравиметрическим данным
Note: ^{а)} – on mass spectrometric data, ^{б)} – estimation on thermogravimetric data

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературы по изучению процессов парообразования β -дикетонатов [1-2] показывает, что основным фактором, определяющим летучесть данного класса соединений, является природа самого лиганда, а точнее, вид радикала-заместителя. Однако, проведение однозначных корреляций на основании данных, полученных различными методами, не представляется возможным. В настоящем исследовании для четырех комплексов скандия с различными заместителями в лигандах величины энтальпии сублимации определены в рамках эффузионного метода Кнудсена с масс-спектральным контролем состава газовой фазы. На основании полученных данных можно заключить, что в случае комплексов скандия введение в лиганд объемных *трет*-бутильных и трифторметильных групп повышает летучесть комплекса по сравнению с ацетилацетонатом.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В.** В кн.: Проблемы химии и применения бета-дикетонатов металлов. М.: Наука. 1982. P. 100-120;
Igumenov I.K., Chumachenko, Zemskov S.V. In: "The problems of the chemistry and using metal beta-diketonates". М.: Nauka. 1982. P. 100-120 (in Russian).
2. **Цыганова Е.И., Дягилева Л.М.** // Успехи химии. 1996. Т. 65. N 4. С. 334-349;
Tzyganova E.I., Dyagileva L.M. // Uspekhi Khimii. 1996. V. 65. N 4. P. 334-349 (in Russian).
3. **Пауэлл К., Оксли Д., Блочер Д. (мл.).** Осаждение из газовой фазы. М.: Атомиздат. 1970.
Paul K., Oxly D., Blocher J.M. (Jr.). Chemical vapor deposition. М.: Atomizdat. 1970.
4. **Blocher J.M., Jr.** In: "Deposition Technologies for Films and Coatings". Bunshah Noyes Publication. 1982. New York: Park Ridge. P. 335-364.
5. **Morosanu C.E.** In: Proceedings of the International Conference on CVD. Blocher, J. M., Jr., Vuillard, G. E., Wahl, G. Eds. Electrochemical Society. Pennington: New York 1981. P. 403-407.
6. **Drake S. R., Lyons A., Otway D.J., Slawin A.M.Z., Williams D.J.** // J.Chem. Soc. Dalton Trans 1993. V. P. 2379-2386.
7. **Fahlman B. D., Barron A. R.** // Adv. Mater. Opt. Electron. 2000. V. 10. P. 223-232.
8. **Giricheva N.I., Belova N.V., Shlykov S. A., Girichev G.V., Vogt N., Tverdova N.V., Vogt J.** // J. Mol. Struct. 2002. V. 605. P. 171-176.
9. **Belova N.V., Girichev G.V., Hinchley S.L., Kuzmina N.P., Rankin D.W.H., Zaitzeva I.G.** // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2004. V. P. 1715-1718.
10. **Girichev G.V., Giricheva N.I., Haaland A., Kuzmina N.P., Sandal S., Strenalyuk T.N., Tverdova N.V., Zaitzeva I.G.** // Inorg. Chem. 2006. V. 45. N 13. P. 5179-5186.
11. **Гиричев Г.В., Твердова Н.В., Гиричева Н.И., Шлыков С.А., Кузьмина Н.П., Рогачев А.Ю.** // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. N 4. С. 1-8;
Girichev G.V., Tverdova N.V., Giricheva N.I., Shlykov S.A., Kuzmina N.P., Rogachev A.Yu. // Zhurnal Fizicheskoy Khimii. 2007. V. 81. N 4. P. 1-8 (in Russian).
12. **Твердова Н.В., Гиричев Г.В., Рыбкин В.В., Шлыков С.А., Кузьмина Н.П., Зайцева И.Г.** // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. N 6. С. 1041-1051.
Tverdova N.V., Girichev G.V., Rybkin V.V., Shlykov S.A., Kuzmina N.P., Zaitzeva I.G. // Russian Journal of Structural Chemistry. 2008. V. 49. N 6. P. 1001-1011.
13. **Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф.** // ПТЭ. 1984. Т. 2. С. 187-190;
Girichev G.V., Utkin A.N., Revichev Yu.F. // Pribory i tekhnika experimenta. 1984. N 2. P. 187-190 (in Russian).
14. **Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф.** // ПТЭ. 1986. Т. 4. С. 167-169;
Girichev G.V., Shlykov S.A., Revichev Yu.F. // Pribory i tekhnika experimenta. 1984. N 4. P. 167-169 (in Russian).
15. **Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Петрова В.Н., Субботина Н.Ю., Лапшина С.Б., Данилова Т.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып. 8. С. 46-51.
Girichev G.V., Shlykov S.A., Petrova V.N., Subbotina N.Yu., Lapshina S.B., Danilova T.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1988. V. 31. N 8. P. 46-51 (in Russian).
16. **Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Гиричева Н.И., Краснов А.В., Зябко И.О., Кузьмина Н.П., Зайцева И.Г.** // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. N 4. С. 1-5;
Girichev G.V., Shlykov S.A., Giricheva N.I., Krasnov A.V., Zyabko I.O., Kuzmina N.P., Zaitzeva I.G. // Zhurnal Fizicheskoy Khimii. 2007. V. 81. N 4. P. 1-5 (in Russian).
17. **Semyannikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V., Asanov I.P.** // J. Phys. IV France. 2001. V. 11. P. 995-1003.
18. **Комиссарова Л.Н., Гуревич М.З., Сас Т.С., Степин Б.Д.** // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23. N 11. С. 3145-3147;
Komissarova L.N., Gurevich M.Z., Sas T.S., Stepin B.D. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1978. V. 23. N 11. P. 3145-3147 (in Russian).
19. **Santos L. S., Jr., Roca S., Airolti C.** // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V. 29. P. 661-668.
20. **Melia T. P., R. M.** // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 1489-1493.

А.А. Яковлева, Во Дай Ту

УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ГЛИНЫ ТРОШКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

(Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет)
e-mail: ayakov@istu.edu, daitu3000@yahoo.com*Изучены характеристики глины Трошковского месторождения Иркутской области. Исследована устойчивость ее суспензий в зависимости от добавок электролитов – сульфатов натрия, магния и алюминия. Определены пороги коагуляции катионов и установлено влияние типа анионов на значение порога.***Ключевые слова:** глины, глинистые минералы, каолинит, устойчивость, суспензия, порог коагуляции

Глины являются основой кирпичного производства, изготовления керамических изделий, цемента и других строительных материалов, используются в медицине и косметологии, применяются для производства катализаторов и сорбентов. Глины состоят, в основном, из глинистых минералов – силикатов, для которых характерны псевдогексонально-расположенные кремнекислородные тетраэдры, соединенные с октаэдрическими слоями. Слоистые структуры глинистых минералов отличаются друг от друга количеством тетраэдрических и октаэдрических сеток в слое: тип 1:1 – в элементарном пакете одна двумерная сетка кремнекислородных тетраэдров сочленена с сеткой Al- или Mg- октаэдров (каолинит, галлуазит и др.); тип 2:1 – сетка октаэдров заключена между двумя сетками тетраэдров (монтмориллонит, пиррофиллит и др.). В природе разнообразные глинистые минералы образуются путем различного комбинирования слоев с разными катионами [1, 2].

Месторождения глин на территории Иркутской области известны с 1827 года. Их изучение связано с именами Л.К. Чекановского, М.М. Одинцова, Ф.Ф. Шваба и других ученых, работы которых имели важное значение для понимания геологического строения, минералогии и генезиса этих месторождений [3]. По объяснительной записке к обзорной карте месторождений строительных материалов в Иркутской области располагаются разнообразные глины, в том числе глины Трошковского месторождения [4].

Трошковское месторождение (ТМ) содержит около 8% запасов огнеупорных глин России и является сырьевой базой для предприятий огнеупорной и керамической промышленности, для производства катализаторов крекинга нефти [2, 5].

Несмотря на широкое применение, глины ТМ мало исследованы с точки зрения коллоидно-химических характеристик, не оценена взаимо-

связь между особенностями строения, дисперсностью и адсорбционными свойствами.

Цель работы – изучение устойчивости суспензий глины ТМ в зависимости от добавок электролитов.

Глины ТМ отличаются большим разнообразием. Используемая в данной работе порода глины имеет светло-серый цвет и относится к так называемому сухарному типу [5]. Глина плотна и тверда в естественном состоянии, ее химический состав приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав глины Трошковского месторождения [5]

Table 1. Chemical composition of clay of Troshkovsky deposit

Соединение	Состав (%)	Соединение	Состав (%)
SiO ₂	60,25	MgO	1,84
Al ₂ O ₃	18,33	MnO	0,06
Fe ₂ O ₃	6,28	Na ₂ O	1,56
FeO	0,63	K ₂ O	2,16
TiO ₂	1,05	П.п.п.	6,12
CaO	1,28		

При подготовке глинистых суспензий для коллоидно-химических исследований важной задачей является очистка исходной глины от примесей и разделение глинистых минералов. После механической очистки кусков минералов их дробили, измельчали и рассеивали на ситах, чтобы получить порошок с размерами частиц менее 63 мкм. Дальнейшую очистку – отмучивание – проводили с 2%-ной водной суспензией. Для удаления карбонатов и органических примесей применяли растворы соляной кислоты (0,001 М) и пероксида водорода (1%). Подобный способ очистки глины был использован в работах Тарасевича Ю.И. [1], Патрисия Костазо [6], Барри Бикмора

[7], в исследованиях которых требовалась высокая чистота для анализа глинистых минералов.

Результат рентгенографического фазового анализа, выполненный с помощью дифрактометра D8 ADVANCE, показал, что глина ТМ содержит такие глинистые минералы, как каолинит (~95%), галлуазит (~1%) и монтмориллонит (~3,5%), т. е. глина ТМ преимущественно относится к типу 1:1 (рис. 1).

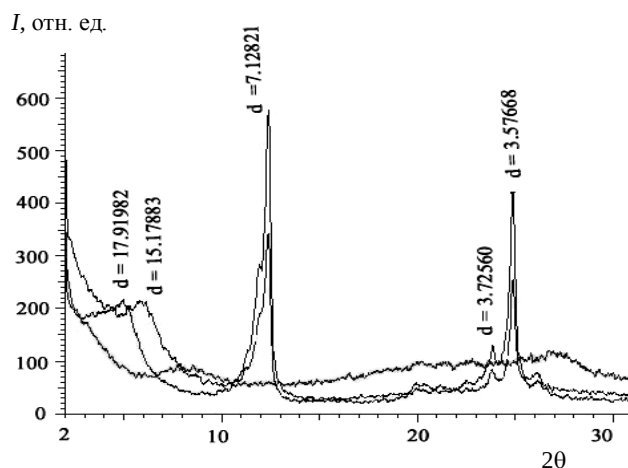


Рис. 1. Дифрактограмма рентгенофазового анализа глины Трошковского месторождения
Fig. 1. X-ray pattern of clay of Troshkovsky deposit

При изучении минеральных суспензий первой задачей является определение размеров частиц дисперсной фазы. Седиментационный анализ проводили с 0,5%-ной водной суспензией с помощью весов Ohaus – Scout.Pro (погрешность ± 0,003 г).

Размер включений глины определяли по закону Стокса [8–10]:

$$r = \sqrt{\frac{9\mu u}{2g(\rho - \rho_0)}}, \quad u = \frac{h}{\tau},$$

где μ – динамическая вязкость воды при температуре опытов (28°C), ρ – плотность глины ТМ, ρ_0 – плотность воды, g – ускорение свободного падения, u – скорость движения частицы, h – путь частиц при осаждении, τ – время осаждения.

Для обработки седиментационных кривых использовали программы Origin 6.1 и Microsoft Excel 2007 (табл. 2).

Таблица 2

Гранулометрический состав исследуемой глины
Table 2. Granulometric composition of clay under study

Размер, мкм	50	40	30	20	10	5	2
Содержание частиц, %	91,75	84,81	77,60	71,00	46,95	25,00	1,00

При проведении исследований по влиянию электролитов на устойчивость суспензий дисперсионными средами являлись растворы сульфатов натрия, магния и алюминия с концентрацией 0,001 М. Из рис. 2 видно, что присутствие электролитов сильно влияет на седиментацию частиц глины. Масса осадка за одинаковый промежуток времени в растворах сульфатов магния и алюминия больше, чем в простой водной суспензии и в растворах сульфата натрия. Кривая седиментации частиц глины в растворах Na_2SO_4 почти не отличается от кривой для суспензии без добавок электролита. Очевидно, используемые количества добавок сульфата натрия не оказывают влияния на устойчивость суспензий.

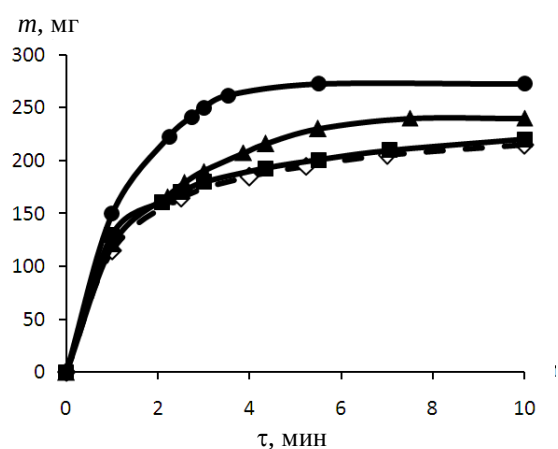


Рис. 2. Кривые седиментации суспензий глины в водной среде и в растворах электролитов: $\diamond$ – водная суспензия; $\blacksquare$ – Na_2SO_4 ; $\blacktriangle$ – MgSO_4 ; $\bullet$ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Fig. 2. Sedimentation curves of clay suspensions in aqueous medium and in electrolyte solutions: $\diamond$ – aqueous suspension; $\blacksquare$ – Na_2SO_4 ; $\blacktriangle$ – MgSO_4 ; $\bullet$ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

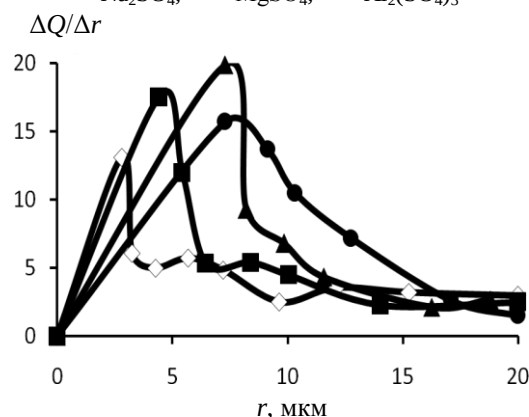


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения частиц по размеру в разных средах: $\diamond$ – водная суспензия; $\blacksquare$ – Na_2SO_4 ; $\blacktriangle$ – MgSO_4 ; $\bullet$ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Fig. 3. The differential curve of particle distribution on their size in aqueous suspension: $\diamond$ – aqueous suspension; $\blacksquare$ – Na_2SO_4 ; $\blacktriangle$ – MgSO_4 ; $\bullet$ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

В исследованиях растворы электролитов разбавлены так, что их добавка практически не приводит к изменению физических свойств дис-

персионной среды. Поэтому основной причиной, приводящей к возрастанию скорости седиментации, является размер частиц, который может изменяться под действием электролитов. Для выяснения механизма влияния рассматривали кривые распределения частиц по размерам (рис. 3).

Смещение кривых распределения доказывает, что присутствие электролитов приводит к увеличению размеров частиц. Укрупнение частиц объясняется коагуляцией частиц под действием катионов, которые играют роль противоионов для отрицательно заряженных поверхностей глинистых минералов [11, 12].

Поверхность кристаллов глинистых минералов разделяется на базальные и боковые грани. На боковых гранях (бок) всех глинистых минералов находятся гидроксильные группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ и $=\text{Al}-\text{OH}$ с зарядами, зависимиыми от кислотности среды. Глинистые минералы типа 1:1 имеют две базальных грани: тетраэдрическая грань (Т-грань) и октаэдрическая грань (О-грань). На Т-гранях расположены гидроксильные группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ с постоянным отрицательным зарядом, а на О-гранях – $=\text{Al}-\text{OH}$ с зарядом, зависимым от кислотности среды [13–16].

Возникновение отрицательного заряда в глинистых минералах приводит к удержанию положительных ионов у поверхности частиц или между отдельными слоями. Эти ионы более или менее легко обмениваются и обуславливают так называемую «ионообменную способность» глинистых минералов. Дипольные молекулы воды своим положительным полюсом H^+ ориентируются по направлению к отрицательному заряду зерна и плотно окружают его поверхность, образуя мономолекулярный, а далее и полимолекулярный слой адсорбированной воды. Таким образом, образуется структура двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц глинистых минералов [17, 18]. Под действием катионов электролитов структура ДЭС частиц глины нарушается, вследствие чего частицы слипаются, агрегируют и быстро оседают вниз.

Таблица 3

Средние размеры частиц в разных средах суспензий
Table 3. Average sizes of particles in different suspension media

Дисперсионная среда	Водная суспензия	Na_2SO_4	MgSO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Средние размеры, мкм	2,5	5,0	7,0	8,0

В табл. 3 приведены средние размеры, определенные по максимуму кривой распределения

(наиболее вероятные размеры), для частиц, находящихся в суспензиях с различной дисперсионной средой.

Очевидно, что средний размер, а следовательно и устойчивость суспензий сильно изменяются при добавлении в них электролитов MgSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и не изменяются при добавлении Na_2SO_4 . Повышение размеров частиц в данном случае соответствует возрастанию силы коагуляции при увеличении заряда противоионов в ряду Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} по теории ДЛФО [8, 9].

Коагуляция в ультрамикрорегетерогенной системе идет из-за понижения электростатического потенциала поверхности вследствие адсорбции противоионов, либо сжатия диффузного слоя ДЭС, либо того и другого одновременно. В результате частицы быстро слипаются и система теряет устойчивость. Кроме того, коагуляция влияет на формирование структуры и другие свойства частиц в суспензиях [8, 19, 20].

Для определения порога коагуляции (γ) готовили стабильную суспензию с частицами не более 2 мкм. Такая система достаточно устойчива к седиментации (как минимум на неделю). Пороги коагуляции электролитов определили визуальным наблюдением за суспензией при непрерывном ее встряхивании в течение часа (табл. 4).

Таблица 4

Значения порога коагуляции разных электролитов
Table 4. Coagulation threshold of different electrolytes

Электролит	Na_2SO_4	MgSO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	NaCl	Na_3PO_4
Катион	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Na^+	Na^+
Минимальная концентрация, ммоль/л	2,5	0,35	0,0175	3,61	3,75
γ , ммоль/л	5	0,35	0,035	3,61	11,25

Из табл. 4 видно, что соотношение γ между катионами составляет: $\gamma(\text{Na}^+) \approx 14 \gamma(\text{Mg}^{2+}) \approx 143 \gamma(\text{Al}^{3+})$ или $\gamma \sim (1/z^{4,44})$, где z – заряд катиона.

Полученное отношение значений порогов коагуляции соответствует теории ДЛФО и правилу Шульце-Гарди [8, 9, 18], согласно которым показатель степени α в зависимости $\gamma \sim 1/z^\alpha$ должен быть в интервале от 2 до 6.

Коагуляцию глинистых минералов было принято объяснять взаимодействием положительно заряженного бока с отрицательно заряженной гранью ((+) бок/(-) Т-грань), в результате которого образуется Т-образный контакт частиц. Однако последние работы Лагали Г. [14], Етелка Томбакз [15, 16] доказали, что для каолинита при $\text{pH} > 6$ положительный заряд бока и О-грани еще скрывается или проявляется очень мало. Суспензии гли-

ны ТМ имеют рН ~6,05, поэтому коагуляция «(+) бок/(-) Т-грань» в данных системах почти невозможна.

Поскольку плотность отрицательного заряда бока и О-грани мала, контакт «(-) бок/(-) Т-грань» и «(-) О-грань/(-) Т-грань» происходят легче по сравнению с «(-) Т-грань/(-) Т-грань». Контакт «(-) бок/(-) бок» и «(-) О-грань/(-) О-грань» протекают с большим трудом и только при повышенной концентрации глины [14]. Таким образом, мы предполагаем, что для наших суспензий коагуляция протекает по трем видам «(-) бок/(-) Т-грань», «(-) бок/(-) О-грань» и «(-) О-грань/(-) Т-грань» (рис. 4).

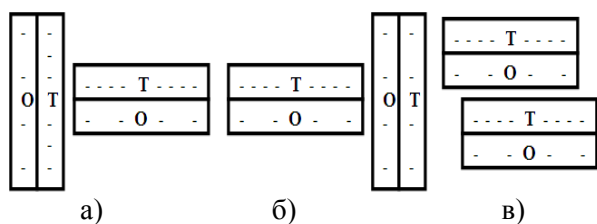


Рис. 4. Возможные виды коагуляции каолинита Трошковского месторождения: а) (-) бок/(-) Т-грань; б) (-) бок/(-) О-грань; в) (-) О-грань/(-) Т-грань

Fig. 4. Possible coagulation types of kaolin of Troshkovsky deposit: а) (-) edge/(-) T-face; б) (-) edge/(-) O-face; в) (-) O-face/(-) T-face

Согласно Лагали Г. порог коагуляции глинистых минералов зависит также от типа анионов электролитов [14]. Для исследования зависимости порога коагуляции от типа анионов использовали растворы соли одного катиона: NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄. Из табл. 4 видно, что сульфат- и фосфат-ионы увеличивают порог коагуляции по сравнению с хлор-ионом.

Полученные результаты аналогичны случаям коагуляции Na-монтмориллонита Wyoming M 40A, изученной Лагали Г. В своей работе он определил пороги коагуляции катиона натрия в разных соединениях $\gamma(\text{NaCl}) = 5$ ммоль/л, $\gamma(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 36$ ммоль/л, $\gamma(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 75$ ммоль/л.

Влияние сульфат-иона на порог коагуляции рассмотрено Венделбо и Розенквистом [21]. Авторами показано, что присутствие сульфат-ионов может стимулировать диспергирование глины в почвах.

Экстремальное повышение порога коагуляции при наличии фосфат-иона можно объяснить двумя эффектами. Во-первых, анион фосфата сильно адсорбируется на базальных и боковых гранях глинистых минералов. Присутствие многовалентных анионов, подобных фосфат-иону, увеличивает отрицательный заряд поверхности частиц. Кроме того, отрицательный заряд возрастает

за счет смещения равновесия в октаэдрических сетках: $=\text{Al}-\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons =\text{Al}-\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ направо из-за основности фосфата натрия. Поскольку электростатическая сила отталкивания сильно зависит от поверхностного потенциала, малое увеличение заряда поверхности под действием фосфат-иона может приводить к сильному возрастанию силы отталкивания, а значит и порога коагуляции. Второй эффект фосфата относится к переходу коагуляции «(-) Т-грань/(-) бок» на «(-) Т-грань/(-) Т-грань» [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.** Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Б.и. 1975. 351 с.; **Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D.** Adsorption on clay minerals. Kiev: B.i. 1975. 351 p. (in Russian).
2. **Мальцева Г.Д.** Промышленные типы месторождений неметаллических полезных ископаемых: Иркутск: Изд-во ИрГТУ. 2003. 98 с.; **Maltseva G.D.** Industrial types of deposits of non-metallic minerals. Irkutsk: Izd-vo IGTU. 2003. 98 p. (in Russian).
3. **Шевелев В.В.** Некоторые вопросы методики разведки месторождений каолиновых глин и аргиллитов центральной части Иркутского угленосного бассейна. Дис. ... к.г.н. Иркут. политех. ин-т. 1967; **Shevelev V.V.** Some questions of prospecting method for kaolin clays and argillites of the central part of the Irkutsk coal-bearing basin. Candidate dissertation on geologic science. Irkutskiy. Politekh. Ins. 1967. (in Russian).
4. **Осташкина Э.Ф., Кузьменко О.В., Никитина Т.Б.** Объяснительная записка к обзорной карте месторождений строительных материалов Иркутской области. М.: Объединение «Союзгеолфонд». 1988. Т. 1. 348 с.; **Ostashkina E.F., Kuzmenko O.V., Nikitina T.B.** Explanatory note to the overview map of deposits of construction materials of the Irkutsk region. M.: Obединenie "Soyuzgeolfond". 1988. V. 1. 348 p. (in Russian).
5. **Азаров Г.М., Вакалова Т.И., Берешагин В.И., Мананков А.В.** Строительная керамика на основе сухарных глин и непластичного сырья Байкальского региона. Томск: Изд. ТПУ. 1998. Т. 1. 234 с.; **Azarov G.M., Vakalova T.I., Bereshchagin V.I., Mananikov A.V.** Construction ceramic based on rusk clays and non-plastic materials in the Baikal region. Tomsk: Izd. TPU. 1998. V. 1. 234 p. (in Russian).
6. **Patricia M. Costazo** // Clay and Mineral. 2001. V. 49. N 5. P. 272-273.
7. **Barry R. Bickmore.** Atomic force microscopy study of clay mineral dissolution. Dis. ... PhD in geo. sci. Blacksburg: Virginia Polytech. Ins. and State University. 1999. 131 p.
8. **Фролов Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1988. 464 с.; **Frolov Yu.G.** Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems. M.: Khimya. 1988. 464 p. (in Russian).
9. **Фролов Ю.Г., Гродский А.С.** Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия. 1986. 214с.; **Frolov Yu.G., Grodskiy A.S.** Laboratory works and tasks on colloid chemistry. M.: Khimya. 1986. 214 p. (in Russian).
10. **Ходаков Г.С., Юдкин Ю.П.** Седиментационный анализ высокодисперсных систем. М.: Химия. 1981. 191 с.;

- Khodakov G.S., Yudkin Yu.P.** The sedimentation analysis of highly disperse systems. M.: Khimiya. 1981. 191 p. (in Russian).
11. **Моргунов А.Ф., Кручинина Н.Е., Тимашёва Н.А., Моргунов П.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 12. С. 111-114;
Morgunov A.F., Kruchinina N.E., Timashyova N.A., Morgunov P.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 12. P. 111-114 (in Russian).
 12. **Моргунов А.Ф., Кручинина Н.Е., Тимашёва Н.А., Моргунов П.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 4. С. 20-24;
Morgunov A.F., Kruchinina N.E., Timashyova N.A., Morgunov P.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 4. P. 20-24 (in Russian).
 13. **Соколов В.Н.** // Соросов. образ. жур. 2000. Т. 6. Вып. 9. С. 59-65;
Sokolov V.N. // Sorosovskiy obraz. jur. 2000. V. 6. N 9. P. 59-65 (in Russian).
 14. **Lagaly G., Ziesmer S.** // Adv. in Col. and Inter. Sci. 2003. V. 100. P. 105-128.
 15. **Etelka Tombacz, Marta Szekeres** // Applied Clay Science. 2004. V. 27. P. 75-94.
 16. **Etelka Tombacz, Marta Szekeres** // Applied Clay Sci. 2006. V. 34. P. 105-124.
 17. **Maged A. Osman.** // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2359-2366.
 18. **Иванова А.В., Михайловна Н.А.** Технологические испытания глины. Екате.: УГТУ-УПИ. 2005. 41 с.;
Ivanova A.V., Mikhaylovna N.A. Technological tests of clay. Ekater.: UGTU-UPI. 2005. 41 p. (in Russian).
 19. **Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П.** Коллоидная химия. СПб.: Лань. 2004. 336 с.;
Gelphman M.I., Kovalevich O.V., Yustratov V.P. Colloid chemistry. SPb.: Lan. 2004. 336 p. (in Russian).
 20. **Яковлева А.А., Во Дай Ту, Чыонг Суан Нам** // В мире науч. отк. 2010. № 4 (10). Ч 15. С. 129-132;
 21. **Yakovleva A.A., Vo Dai Tu, Truong Xuan Nam** // V mire nauch. otr. 2010. N 4 (10). V. 15. P. 129-132 (in Russian).
 22. **Wendelbo R., Rosenqvist I.T.** // Proceedings of the International Clay Conference. Denver: The clay miner. soc. 1985. P. 422-426.

Кафедра химии

УДК 541.182.023.4

В.Д. Буйклиский, А.В. Беспалов

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ ПОЛИЭФИРА

(Кубанский государственный университет)
e-mail: bespalov-alex@mail.ru

Исследован процесс формирования наночастиц серебра в спиртовом растворе полиэфира. Полученные золи изучены при помощи оптической спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: наночастицы серебра, полиэфир, стабилизация, спиртовой раствор, восстановление

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей современной химии является получение устойчивых дисперсий металлических наночастиц. Большое число работ как отечественных, так и зарубежных авторов посвящено получению металлических наночастиц в водных растворах, в то же время работ, посвященных синтезу золь металлов в неводных средах, существенно меньше [1-3].

Основной проблемой получения золь металлов является склонность наночастиц к процессам агрегации. Одним из наиболее эффективных путей предотвращения агрегации является стабилизация дисперсий при помощи высокомолекулярных соединений [2,4]. Известно, что полиме-

ры, вводимые в раствор, в котором осуществляется синтез наночастиц, ведут себя как «покрывающие» лиганды, останавливающие на определенном этапе дальнейший рост частиц [5].

Целью данной работы было исследование возможности использования полиэфира для стабилизации наноразмерных частиц серебра в изопропанол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие вещества: нитрат серебра, борогидрид натрия, изопропанол (все реактивы квалификации «х.ч.»).

В качестве стабилизатора применяли простой полиэфир Лапрол 5003 (ОАО «Нижекамск-

нефтехим») – продукт алкогольной полимеризации окиси этилена и окиси пропилена с глицерином ($M = 5000 \pm 300$).

Синтез золь серебра осуществляли следующим образом: к раствору нитрата серебра в изопропанол при интенсивном перемешивании добавляли Лапрол 5003 (получали раствор с массовой долей полиэфира 3,3%), после чего проводили восстановление свежеприготовленным раствором борогидрида натрия в изопропанол. Золь сравнения синтезировали аналогичным образом без добавления полиэфира.

Спектры поглощения золь в видимой области регистрировали на спектрофотометре Specord M40 (Carl Zeiss), используя кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии проводили спустя 14 суток после синтеза на приборе JSM-7500F (JEOL) при ускоряющем напряжении 10 кВ. Образец для исследования готовили следующим образом: каплю препарата наносили на подложку, после чего удаляли избыток растворителя.

ИК спектры поглощения чистого полимера и полимера, содержащего наночастицы серебра, регистрировали на спектрометре ИнфраЛИОМ ФТ-02 (Люмэкс). Исследуемые образцы полимеров помещались между окнами из KBr. Для удаления растворителя полученный золь серебра подвергался высушиванию под вакуумом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена эволюция во времени спектров поглощения полученных золь серебра. В спектре золь сравнения (рис. 1а) присутствует широкая полоса поглощения с максимумом в области 395–400 нм. Наличие протяженного длинноволнового крыла свидетельствует об образовании рыхлых агрегатов серебра [6, 7]. Отмечается уменьшение интенсивности поглощения, связанное, по-видимому, с постепенным осаждением агрегатов серебра.

В спектре золь, полученного в присутствии Лапрола 5003, наблюдается интенсивная полоса поверхностного плазмонного резонанса (ППР) с максимумом в районе 415 нм (рис. 1б). При этом отмечается интенсивный рост поглощения в течение первых 48 часов, после чего этот процесс замедляется. Отсутствие поглощения в длинноволновой области свидетельствует о предотвращении процессов агрегации наночастиц. Смещение максимума полосы ППР с 395 нм (нестабильный золь) до 415 нм, по-видимому, связано с увеличением среднего диаметра наночастиц.

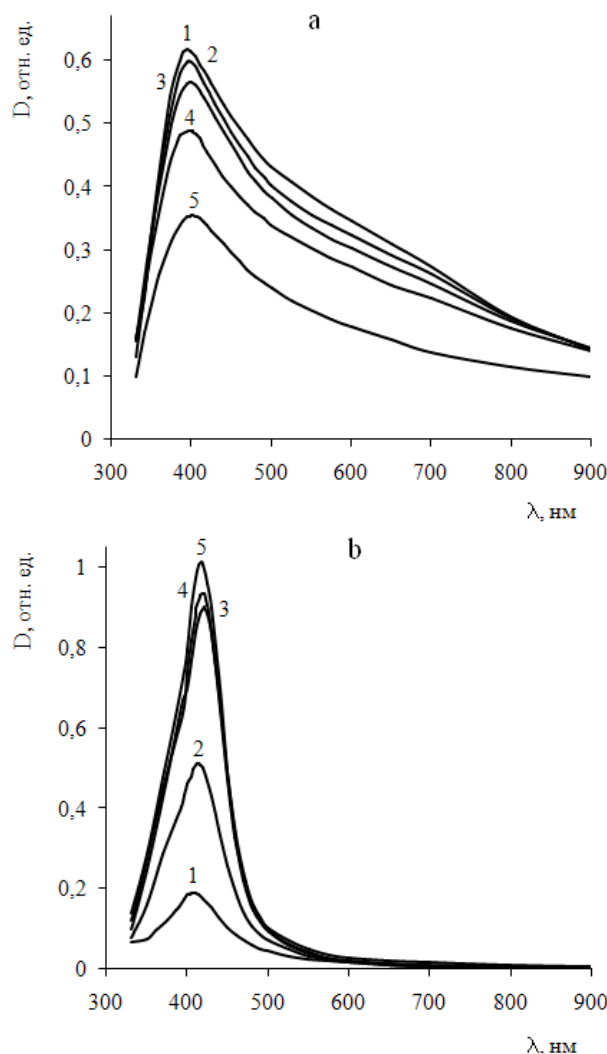


Рис. 1. Спектры поглощения золь сравнения (а) и золь, стабилизированного полиэфиром (б): 1 – через 20 минут после синтеза, 2 – через 24 часа, 3 – через 48 часов, 4 – через 7 суток, 5 – через 14 суток

Fig. 1. Absorption spectra of non-stabilized sol (a) and sol stabilized by polyether (b): 1 - 20 minutes after preparation, 2 - over 24 hours, 3 - over 48 hours, 4 - over 7 days, 5 - over 14 days

На электронной микрофотографии золь серебра, стабилизированного Лапролом 5003, присутствуют сферические наночастицы серебра, средний диаметр которых составляет 14 ± 5 нм (рис. 2).

ИК спектры поглощения Лапрола 5003 и исследуемого композита представлены на рис. 3. Как можно заметить, спектры чистого полиэфира и полиэфира, содержащего наноразмерные частицы серебра, практически не имеют отличий, что позволяет сделать вывод о том, что структура полимера не претерпевает существенных изменений в процессе взаимодействия с формирующимися частицами. Эти данные свидетельствуют о слабом взаимодействии молекул полиэфира с поверхностью наночастиц серебра.

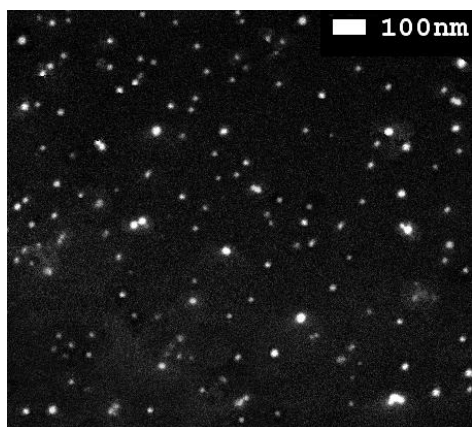


Рис. 2. Электронная микрофотография наночастиц серебра
Fig. 2. Electron micro photo of silver nano particles

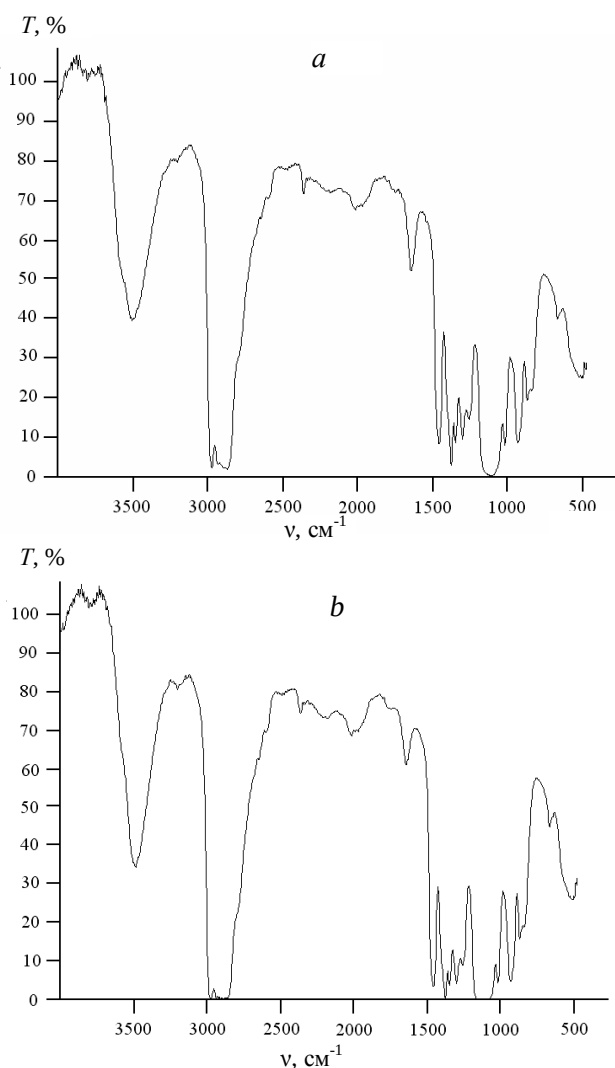


Рис. 3. ИК спектры чистого полиэфира (а) и полиэфира, содержащего наночастицы серебра (b)
Fig. 3. IR spectra of polyether (a) and polyether containing the silver nano particles (b)

В результате проведенных исследований установлено, что добавление полиэфира в реакционную смесь эффективно препятствует агрегации наночастиц. Золи серебра в изопропанол, стабилизированные полиэфиром, устойчивы в течение длительного времени. Таким образом, несмотря на небольшую молекулярную массу Лапрола 5003 и его слабое взаимодействие с поверхностью наночастиц, он, тем не менее, оказывается весьма эффективным стабилизатором золь серебра. Причиной этого, вероятно, является механизм стабилизации золя исследуемым полиэфиром, сущность которого заключается в том, что молекулы полимера в растворе находятся в пространстве между частицами и препятствуют их агрегации. Подобный механизм стабилизации характерен для многих неионогенных полимеров, одним из условий его эффективности является высокая концентрация полимера [4]. В случае же Лапрола 5003 его разветвленная структура способствует более эффективному предотвращению агрегации частиц по сравнению с линейными полимерами, что позволяет использовать растворы с меньшей концентрацией стабилизирующего полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сергеев Г.Б.** // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 915-933;
Sergeev G.B. // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. N 10. P. 809-825
2. **Помогайло А.Д.** // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 8. С. 750-790;
Pomogaiylo A.D. // Russ. Chem. Rev. 1997. V. 66. N 8. P. 679-716.
3. **Терская И.Н., Найдено Е.В., Макаров С.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 102-105;
Terskaya I.N., Naiydenko E.V., Makarov S.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 9. P. 102-105 (in Russian).
4. **Mayer A.B.** // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. P. 96-106.
5. **Губин С.П., Катаева Н.А.** // Координационная химия. 2006. Т. 32. № 12. С. 883-893;
Gubin S.P., Kataeva N.A. // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2006. V. 32. N 12. P. 849-858.
6. **Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В., Шевнина Г.Б.** // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 2. С. 199-206;
Karpov S.V., Popov A.K., Slabko V.V., Shevnina G.B. // Colloid Journal. 1995. V. 57. N 2. P. 151-157
7. **Карпов С.В., Слабко В.В., Чиганова Г.А.** // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 4. С. 474-492;
Karpov S.V., Slabko V.V., Chiganova G.A. // Colloid Journal. 2002. V. 64. N 4. P. 425-442.

COMPARATIVE INVESTIGATION OF VINYL POLYMERIZATION UNDER MICROWAVE IRRADIATION

(*Department of Chemistry, G.B.Pant University of Agriculture & Technology Pantnagar, India,

** Department of Chemistry, Hindu Post Graduate College Moradabad, M.J.P. Rohailkhand University, India)
e-mail: mgh_zaidi@yahoo.com

Microwave (MW) assisted polymerization of acrylonitrile, methyl methacrylate, N-vinyl pyrrolidone and glycidyl methacrylate was investigated and their progress has been compared with reference to MW powers ranging 25-100W. The polymerization afforded increasing monomer conversion (%C) up to 50W resulting in polymers with enhanced rheoviscosity, thermal stability and particles size ranging 4.98-100.12 nm The polymers were characterized through Uv-vis, FT-IR, ¹H-NMR spectra, thermal analysis and AFM.

Key words: Microwave irradiation, Vinyl polymerization, Spectra, Microscopy and Thermal analysis

1. INTRODUCTION

Recent trends in the radiation induced processing of materials have provided a variety of rapid methods to develop polymers and related materials through green friendly alternatives at a very low cost. In this context, over past few decades, the application of microwave (MW) as a source for the synthesis of organic compounds and polymeric materials is expected to offer many advantages, including localized heating with substantial reduction of reaction time, reduction of the amount of wastes generated, energy savings, and reduction of CO₂ emissions. Although many studies have been conducted on MW assisted synthesis, there are few examples of its practical use [1-3]. In current polymer science, the use of MW assisted polymer synthesis has been widely investigated and a series of reviews were appeared in recent years [1-5]. Most of such reviews highlight the successful applications of MW towards execution of controlled radical polymerizations such as free radical polymerization [6-10], co-polymerization [11], nitroxide mediated polymerization [12]. Most of such polymerization reactions are conducted under domestic microwave ovens [6, 13-14].

Literature survey reveals that although MW assisted polymerization of acrylonitrile has been conducted in presence of cobalt complexes as accelerator [13] and formation of polystyrene beads through free radical suspension polymerization reactions [14], no efforts are made towards investigation of MW assisted polymerization of the proposed monomers viz., acrylonitrile (AN), methyl methacrylate (MMA), N-vinyl pyrrolidone (NVP) and glycidyl methacrylate (GMA) in presence of 2, 2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) initiator. Herein we have first time documented the comparative account of MW assisted polymerization of the various vinyl functional monomers at MW powers ranging 25-100 W. The findings

reflect MW assisted in-situ degradation of polymers formed beyond 50W [10]. The present investigation furnishes a novel MW assisted green chemical approach towards understanding of the free radical polymerization of different varieties of vinyl functional monomers [1-5].

2. EXPERIMENTAL

2.1. Starting Materials. All the monomers AN and MMA (s.d.fine Chemical, India), NVP (Acros Chemicals, USA) and GMA (Merck, Germany) were received and purified through distillation. The purity of the washed monomers has been identified through measurement of their bp, density and $\lambda_{\max}$ by UV-vis spectra. AN: density (g/cc), 0.81., bp (°C), 77.4., $\lambda_{\max}$ (ε), 245 (1.813). MMA: density (g/cc), 0.94., bp (°C), 101.5, $\lambda_{\max}$ (ε), 227 (1.705). NVP: density (g/cc), 1.04., bp (°C/mm Hg), 93/9.8., $\lambda_{\max}$ (ε), 233 (1.240). GMA: density (g/cc), 1.08., bp (°C), 190; $\lambda_{\max}$ (ε), 230 (2.099). AIBN: mp (°C), 102-104, $\lambda_{\max}$ (ε), 233:215(1.470). Other chemicals and solvents in AR grade were purchased from Ms Spectrochem and Himedia chemicals India and were used without further purification.

2.2. MW Assisted Vinyl Polymerization. A series of mixtures of well defined compositions comprising monomer and AIBN were prepared under gentle vortex over 1 min in a borosilicate glass viol (10 mL) under nitrogen. The viol was subjected to MW irradiation at various powers ranging 25 to 100 W for different time intervals time in a domestic oven furnished by LG model MC 8088 NRH worth 2.45 GHz. [6, 13-14]. Due to insolubility in wide range of polar solvents, PAN was purified through repeated washings with methanol. Other polymers were purified through dissolving into chloroform followed by their re-precipitation from methanol. All the isolated polymers were dried at 50±1 °C at 200 mm.

2.3. Characterization. Uv-vis spectra were recorded over Genesis 10 Thermospectronic spectrophotometer. The chemical structure was examined through FT-IR (KBr) spectra recorded through Thermo Nicolet FT-IR Spectrophotometer. ¹H-NMR spectra of polymers were recorded over Bruker Av400. The morphology and average roughness of polymers was studied at room temperature over NTEGRA Prima; Atomic Force Microscope under tapping mode. The films of polymers were applied from 1.0 mg/mL solutions in chloroform on glass substrates with surface area 1 cm². Ultra sharp Si cantilevers having force constant of 48 N/m were used. In order to have results to be comparable; the films were imaged at common XY scales ranging 10 to 2 μm. Simultaneous TG-DTA-DTG of polymers was executed on Perkin Elmer Pyris Diamond Thermal Analyzer with sample size ranging 11.42-16.90 mg in nitrogen at 10 °C/min.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. MW Assisted Polymerization. The present study deals with comparative investigation on the AIBN initiated polymerization reaction of four different vinyl functional monomers under MW irradiation ranging 25-100W. Effect of MW power on the progress of all such polymerization reactions has been monitored with reference to variations in the monomer conversion (% C) and rheoviscosity (η_R, mPa.s) (Table 1). Polymerization reactions of AN and MMA were accomplished within 10 min yielding the respective polymers in solid phase. The optimum time required for polymerization of NVP and GMA was 20 min, respectively. Except GMA, the polymerization

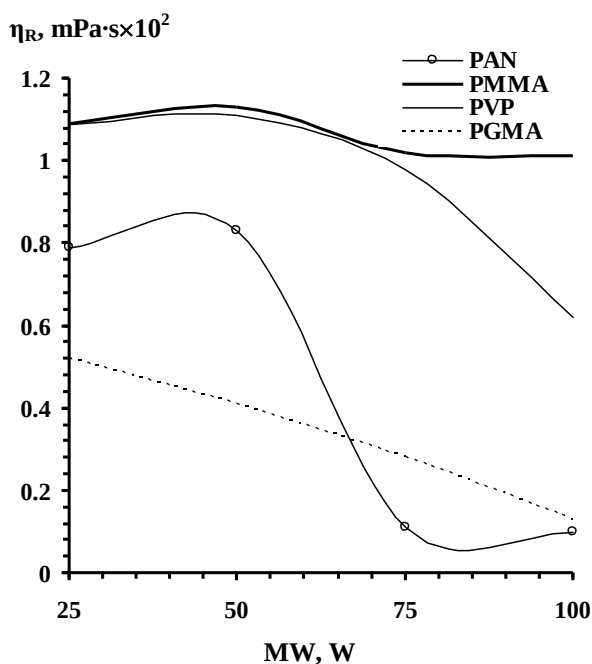


Fig. 1a: Effect of MW power on progress of polymerization

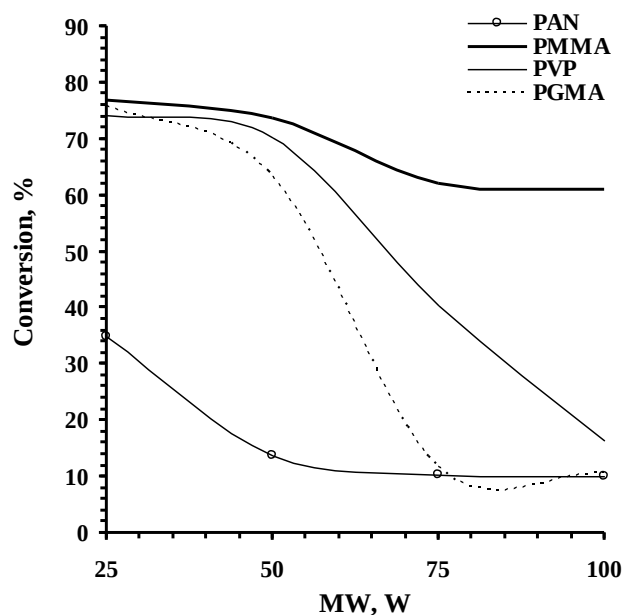


Fig. 1b: Effect of MW power on % conversion of monomer

Table 1. Reaction conditions of polymers synthesized under different MW powers

S.No.	MW ^A	Polymers	Synthetic Parameters ^B			
			[M] ^C	T ^D	C ^E	η ^F
1	25	PAN	15.20	10	34.74	0.79
2	50				13.65	0.83
3	75				10.41	0.11
4	100				9.93	0.10
5	25	PMMA	9.40	10	76.92	1.09
6	50				73.72	1.13
7	75				61.97	1.02
8	100				60.89	1.01
9	25	PVP	9.40	20	74.04	1.09
10	50				70.19	1.11
11	75				40.38	0.98
12	100				16.35	0.62
13	25	PGMA	7.35	20	75.82	0.52
14	50				63.34	0.41
15	75				11.52	0.28
16	100				10.56	0.13

Note: A=Watt, B= AIBN concentration 0.60X10⁻³ mol., C= Monomer concentration ×10⁻³mol., D=MW irradiation time (min), E=Monomer conversion (%), F=Rheoviscosity (mPas) ×10².

of all the monomers was progressed with regular increase in %C and η_R (mPa s×10²) up to 50W. In general, with MW power, the polymerization of AN was progressed resulting in PAN with %C ranging 13.65-9.93 and corresponding η_R ranging 0.79-0.10. Under similar conditions, polymerization of MMA afforded PMMA with relatively higher % C and η_R. The longer MW irradiation time was required for the polymerization of NVP and GMA over AN and MMA. With MW power, the polymerization of NVP was progressed resulting in PVP with %C ranging 70.19-

16.35 and corresponding η_R ranging 1.09-0.62. Under identical MW conditions, the polymerization of GMA was progressed resulting in PGMA with %C ranging 75.82-10.56 and corresponding η_R ranging 0.52-0.13 (Fig. 1). These observations clearly indicate that the progress of polymerization reactions of the respective monomers is dependent on the monomer reactivity towards their polymerization under MW irradiation [6]. The decrease in % C and η_R above 50W may be attributed to the degradation of polymers [10].

3.2. Spectra. The starting materials display absorbance according to their respective solubility in methanol at 0.01 ppm. AIBN show λ_{max} at 215 nm. PVP display enhanced ϵ , thus indicating maximum solubility in methanol. This was followed by PMMA, PGMA and PAN in decreasing order. A blue shift observed for all the polymers over their monomers may be ascribed to the loss of unsaturation. Such blue shift was remarkable for PAN (27 nm) followed by PGMA (9 nm), whereas PVP (6 nm) and PMMA (6 nm) rendered blue shift in the narrow range over the respective monomers. These observations indicate the highest reactivity of the AN, followed by GMA, MMA and NVP towards polymerization reaction under MW irradiation (Fig. 2).

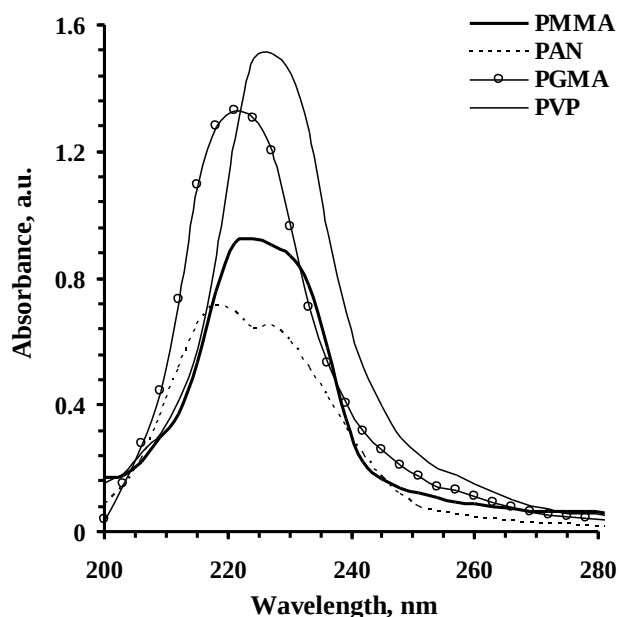


Fig. 2. UV -Spectra of Polymers

Fig. 3 shows comparative FT-IR spectra of polymers. PAN has revealed a broad band at 3473.64 (O-H), 2939.76 (asymmetric, CH₂), 2865.02 (symmetric, CH₂), 2365.06 (ν CO₂, atmospheric), 2244.22 (C $\equiv$ N), 1681.46 (δ O-H), 1454.57 (δ CH₂) and 1227.08-1074.58 (C-N) due to the cyclization of nitrile groups, it was further justified through TGA data [15]. PMMA shows wave number (cm⁻¹) at 3440.29 (ν O-H), 2997.48 (ν CH₃), 2951.62 (ν CH₂ *assym.*),

2835.41 (ν CH₂ *sym.*), 1731.76 (ν C=O), 1482.86 (δ CH₃ and CH₂), 1444.51 (CH₃ *assym.*), 1388.48 (CH₃ *sym.*), 1243.61 (ν C-O), 1148.57 (ν C-C), 1061.97 (ν C-O-C *sym.*). PVP shows wave number (cm⁻¹) at 3446.68 (ν O-H), 2924.72 (ν C-H *assym.*), 1657.98 (ν C=O), 1462.25-1369.57 (δ C-H, *cy. def. of cyclic CH₂*), 1289.47-1104.38 (ν C-N, 3^oAmide). PGMA shows wave number (cm⁻¹) at 3434.78 (O-H), 3069.57 (CH₃), 3000.89 (*asym.*CH₂), 2945.19 (*sym.*CH₂), 1729.72 (C=O), 1634.78 (δ O-H), 1451.46 (CH₃ and CH₂ bending), 1391.62 cm⁻¹ (asymmetric bending of CH₃) and 1342.67 cm⁻¹ (symmetric bending of CH₃), 1264.62 (C-O-C), 1149.15 (C-O-C) and 906.71-846.49 (oxirane).

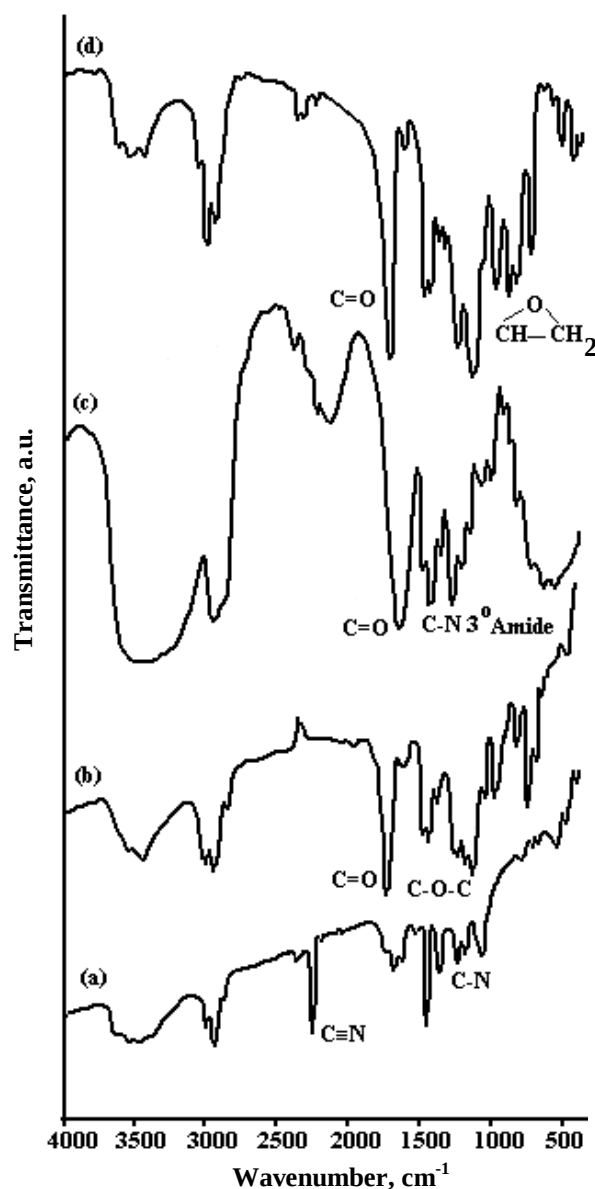


Fig. 3. FT-IR spectra of (a): PAN, (b): PMMA, (c): PVP and (d): PGMA

Fig. 4 shows comparative ¹H NMR spectra of polymers. Except PAN all the polymers shows traces of vinyl proton, probably due to incomplete polymer-

rization. ^1H NMR spectrum of PAN was obtained with DMSO solution (2.50ppm). The characteristic chemical shift (ppm) for PAN was observed clearly at 1.30-1.40 ($-\text{CH}_3$), 2.08 ($-\text{CH}_2-\text{CH}$) and 3.13 ($-\text{CH}-\text{CN}$) [16]. ^1H NMR (CDCl_3 ; 7.30ppm) spectrum of PMMA has shown the signals at 3.60 ppm for methyl ester proton of MMA ($-\text{OCH}_3$), $-\text{CH}_3$ (1.02ppm) and $-\text{CH}_2$ (1.89)

PVP has shown chemical shift at δ 1.90 ($-\text{CH}_2$), 3.70 ($-\text{CH}$), 2.70 ($-\text{CH}_2$ (ring) adjacent to $\text{C}=\text{O}$), 1.30 ($-\text{CH}_2$ (ring)), 2.70 ($-\text{CH}_2$) and 3.19ppm ($-\text{CH}_2$ (ring) adjacent to N) corresponded to the methylene in the ring of PVP. PGMA shows the $-\text{CH}_3$ 1.10 ppm, $-\text{CH}_2$ 1.90 ppm, $-\text{OCH}_2$ (methyl ester proton of GMA) 4.27 ppm, $-\text{CH}$ (oxirane ring) 3.24ppm and $-\text{CH}_2$ (oxirane ring) 2.60-2.90ppm [17-18].

3.3. Microscopy. A comparative account of the surface characteristics of polymers synthesized at 50W investigated through AFM is provided in Fig 5 (see Fig. 5). At all the XY scales, polymers rendered heterogeneous morphology consisting of their particles with size ranging 4.98-100.12 nm. With indenter height (nm), a characteristic increase in the particle size of all the samples was observed. Such increase in the particle size of the samples has induced a regular increase in their average roughness (R_{avg} , nm). PAN shows a regular increase in the particle size (nm) ranging 71.36 to 100.12 with indenter height (Z) ranging 140 to 200 nm. With indenter height ranging 100 to 120 nm, a corresponding increase in the particle size of PMMA ranging 57.55 to 66.25nm was observed. This has contributed R_{avg} with insignificant increase ranging 14.76 to 12.05nm. With XY scale, a general increase in the particle size of PVP was detected ranging 4.98 to 14.13nm. With indenter height, a regular increase in the R_{avg} of PVP was observed ranging 0.93 to 2.16nm. A general increase in the particle size of PGMA was observed ranging 78.39 to 187.04 nm. With indenter height, the R_{avg} of PGMA was increased regularly ranging 23.68 to 61.11 nm.

3.4. Thermal Characteristics of Polymers.

The thermal characteristics of the polymers synthesized at 50W has been summarized in Table 2. PAN shows two step decompositions at 224 °C (I) and 426 °C (II). PAN shows moisture content 1.6% at 100°C. From 100°C to 224°C, % W_L of 5.3 corresponds to the loss of un-reacted monomer and initiator. A DTG at 126°C with rate of decomposition 0.06 mg/min was observed for PAN. This was supported with a DTA signal at 18.0 μV with a weak exotherm corresponding to $\Delta H = -23.3$ mJ/mg at 128°C. The decomposition of PAN corresponding to first step was started at 224°C with % W_L 6.9 with formation of a brown colored polymer, insoluble in DMF. This corresponds to the formation of ladder structured polymer due to intramolecular cyclization reaction accompanied by the loss in NH_3 and HCN [19]. Such decomposition process of PAN was observed up to 357°C with % W_L 37.3. This decomposition of PAN in the temperature range 224-426°C was further supported with DTG (mg/min) [°C] at 0.34 [271], 0.74 [337] and 0.15 [419].

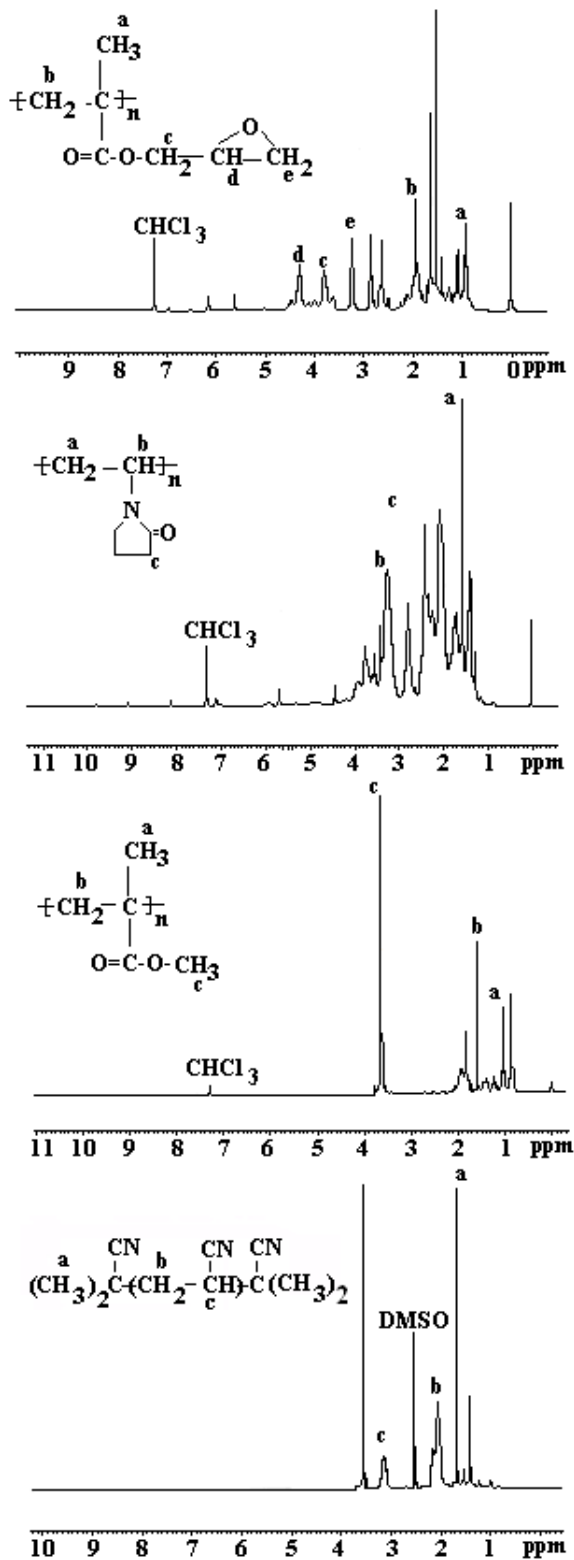


Fig. 4. ^1H NMR spectra of polymers

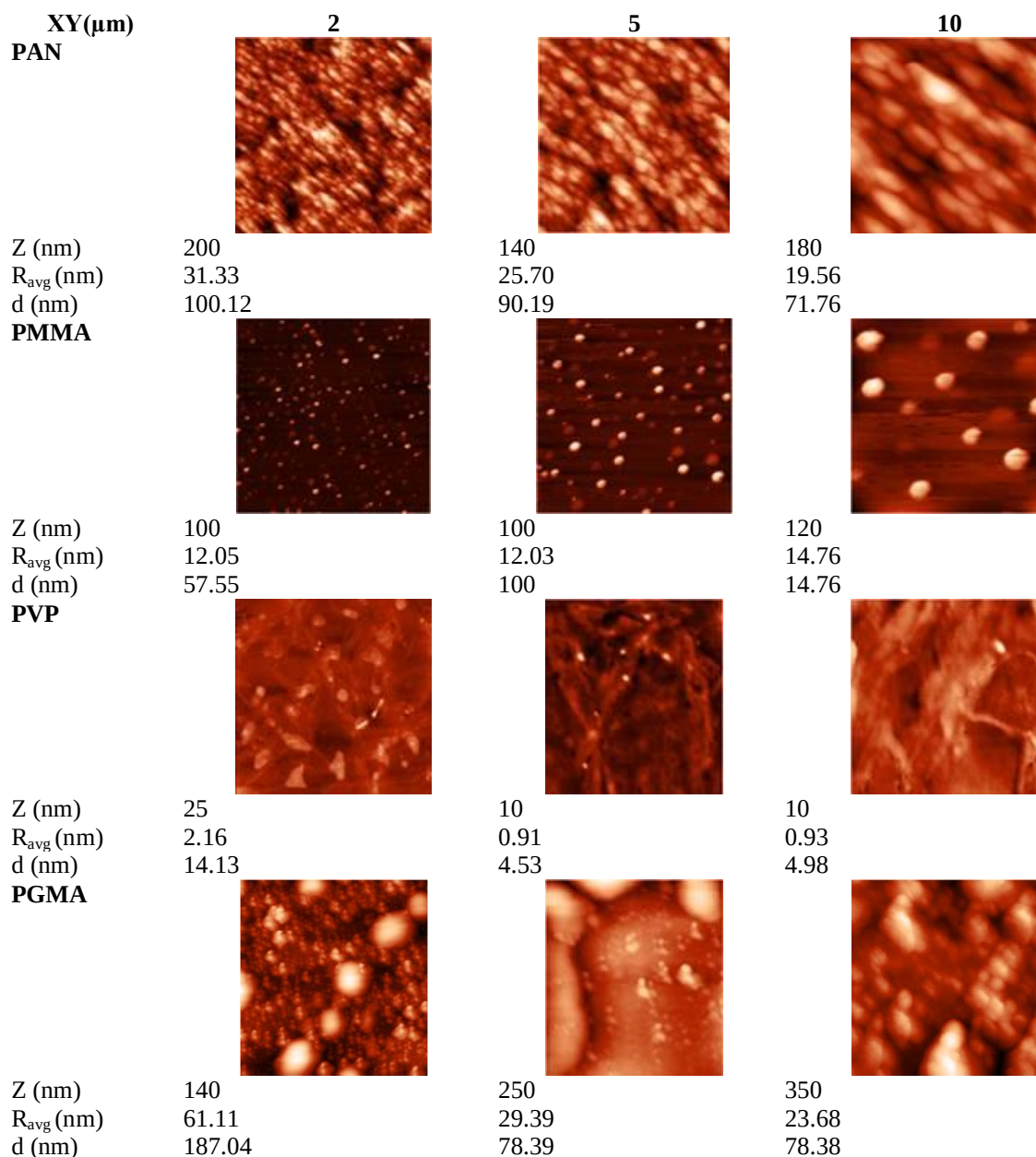


Fig. 5. AFM picture of polymers

Table 2. Thermal characteristics of polymers synthesized at 50 W

Thermal Parameters	Polymers			
	PAN	PMMA	PVP	PGMA
TG				
% Moisture	1.6	0.5	5.7	0.5
%W _L (°C) at DT* (First step)	6.9(224)	2.2(200)	12.8 (142)	1.9 (200)
%W _L (°C) at DT (Second step)	52.5(426)	---	28.3(375)	---
%W _L (°C) at DT (Third step)	80.5(600)	99.9 (418)	99.9 (559)	99.5 (550)
% Char (°C)	0.0 (698)	0.1(418)	0.0 (800)	0.7 (810)
DTA				
Peak Temperature (°C)	349	287	489	454
Signal (μV)	146.7	6.92	71.2	32.65
ΔH (mJ/mg)	-3490	88.6	-1.85	-2.01
DTG				
Rate of decomposition (mg/min)	0.74	1.171	1.320	1.152
T _{max} **	337	283	438	275

Note: *DT=Decomposition temperature: % Weight loss (°C), **T_{max}= Maximum decomposition temperature (°C).

**T_{max}= Maximum decomposition temperature (°C).

The first step decomposition TG-DTG is supported by a broad DTA corresponding to $\Delta H = -3490$ mJ/mg with three consecutive DTA signals (μV) [$^{\circ}C$] at 67.2 [270], 146.7 [349] and 69.8 [424]. Second step decomposition of PAN was started at 426 $^{\circ}C$ with %W_L 52.5. This was associated with a DTG (mg/min) [$^{\circ}C$] 0.30 [591] and an exothermic signal (μV) [$^{\circ}C$] 91.1 [583] with $\Delta H = -1760$ mJ/mg. PAN was volatilized at 709 $^{\circ}C$, leaving no char residue (Fig. 6a). PMMA shows single step decomposition at 200 $^{\circ}C$ (I) with final decomposition at 418 $^{\circ}C$. Prior to the decomposition at 200 $^{\circ}C$, a %W_L of 2.2 corresponds to the loss of moisture and residual reactants. During the decomposition ranging 200 to 418 $^{\circ}C$, PMMA shows a strong and a weak DTG peaks (mg/min) [$^{\circ}C$] at 1.171 [283] and 0.515 [349], respectively. It was further supported by a DTA signal (μV) [$^{\circ}C$] at 6.92 [287] with $\Delta H = 88.6$ mJ/mg. PMMA was completely decomposed off at 418 $^{\circ}C$ leaving char residue 0.1% (Fig. 6b). PVP shows two step decompositions at 375 $^{\circ}C$ (I) and 463 $^{\circ}C$ (II). A %W_L at 100 $^{\circ}C$ corresponds to moisture content 5.7 associated with PVP. A steep weight loss evaluated as 22.6 % was recorded for PVP between the temperatures ranging 100 to 375 $^{\circ}C$, indicating the decomposition of low molecular mass products associated with PVP. Such steep weight loss of PVP was associated with a weak DTA signal (μV) [$^{\circ}C$] at 1.2 [132] with $\Delta H = 58.1$ mJ/mg. Decomposition of PVP during temperature range 375 to 461 $^{\circ}C$ was associated with a rapid weight loss of 56.4%. The corresponding DTG was recorded at 438 $^{\circ}C$ with rate of decomposition (mg/min) 1.320. This was supported with a weak DTA signal (μV) [$^{\circ}C$] at 23.9 [412] with $\Delta H = 152$ mJ/mg (endotherm). The weight loss during 461 to 559 $^{\circ}C$ corresponding to second step of decomposition was associated with a consecutive %W_L of 15.2 and a DTG (mg/min) [$^{\circ}C$] at 0.203 [542]. A DTA signal (μV) [$^{\circ}C$] at 71.2 [489] with $\Delta H = -1.84$ mJ/mg (exotherm). The decomposition of PVP was ended at 559 $^{\circ}C$ leaving char residue 0.1% (Fig. 6c). Decomposition of PGMA was observed in a single step at 200 $^{\circ}C$ (I) with %W_L 1.9. Prior to the first step decomposition, a %W_L of 0.5 at 99 $^{\circ}C$ may be assigned to the moisture content of PGMA. Decomposition of PGMA during the temperature ranging 200 to 400 $^{\circ}C$ was associated with multiple DTG (mg/min) [$^{\circ}C$] at 0.595 [232], 1.152 [275] and 0.159 [415], respectively. A broad DTA signal (μV) [$^{\circ}C$] at 22.64 [338] and 32.65 [454] with associated $\Delta H = -2.01$ mJ/mg (endotherm) was recorded. Decomposition of PGMA was completed at 550 $^{\circ}C$ leaving char residue 0.5% (Fig. 6d).

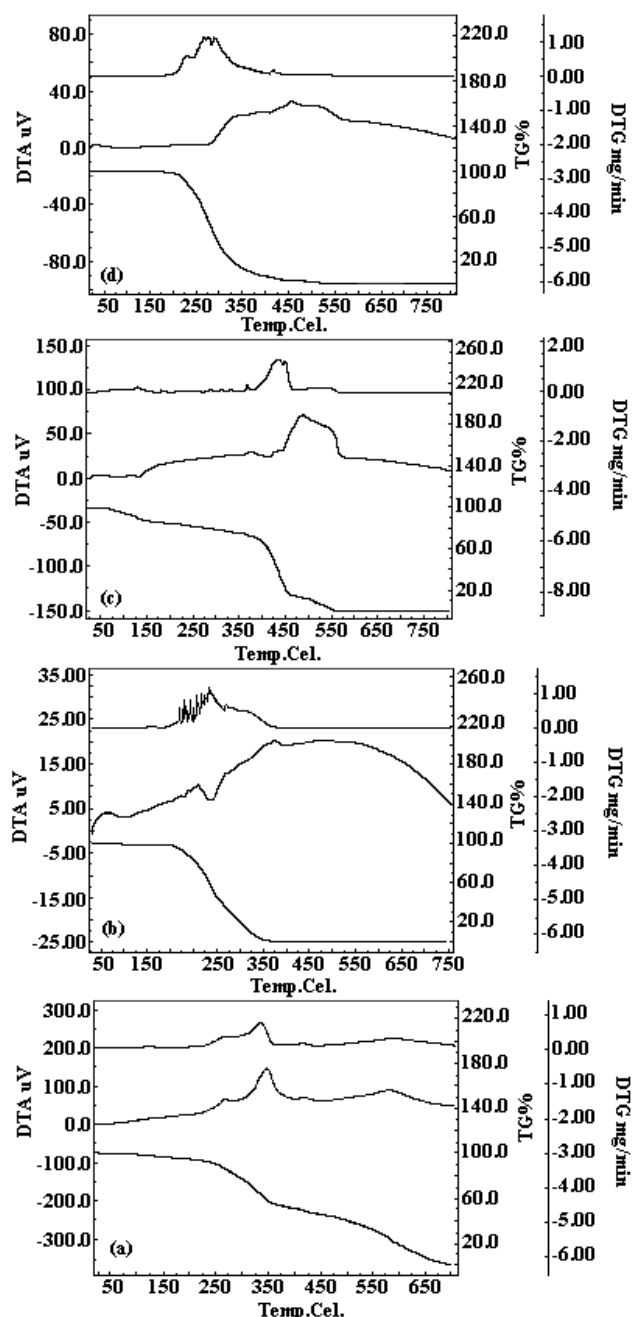


Fig. 6. TG-DTA-DTG of (a): PAN, (b): PMMA, (c): PVP and (d): PGMA

CONCLUSIONS

Polymerization of four different monomers viz., acrylonitrile, methyl methacrylate, N-vinyl pyrrolidone and glycidyl methacrylate has been successfully conducted through AIBN initiated free radical polymerization under MW irradiation. All such polymerization reactions were compared at MW power ranging 25-100W. Formation of polymers has been ascertained through Uv-vis, FT-IR, 1H -NMR spectra, AFM and simultaneous TG-DTA-DTG. Polymerization reactions conducted at 50 W has afforded respective polymers with high rheoviscosity (η_R) and % conversion. At higher MW powers, the decline in the η_R and % conversion of polymers may be attributed to

their degradation. The present study reveals a rapid, simple and green method towards execution of free radical vinyl polymerization providing polymers with a high % conversion, thermal stability and size down to 4.98-100.12 nm at MW powers not exceeding 50W.

Acknowledgements. The financial support granted by Department of Biotechnology India is acknowledged.

REFERENCES

1. **Kempe K., Becer C.R., Schubert U.S.** // Macromolecules, 2011. V. 44. N 15. P. 5825.
2. **Sinnwell S., Ritter H.** // Australian Journal of Chemistry. 2007. V. 60. N 10. P. 729.
3. **Wiesbrock F., Hoogenboom R., Schubert U.S.** // Macromolecular Rapid Communication. 2004. V. 25. P. 1739.
4. **Ebner C., Bodner T., Stelzer F., Wiesbrock F.** // Macromolecular Rapid Communication. 2011. V. 32. N 3. P. 254
5. **Bardts M., Gonsior N., Ritter H.** // Macromolecular Chemistry and Physics. 2008. V. 209. N 1. P. 25.
6. **Porto A.F., Sadicoff B.L., Amorim M.C.V., Mattos M.C.S.** // Polymer Testing. 2002. V. 21. N (2). P. 145.
7. **Heiner S., Michael I., Norbert N., Michel P., Andreas G.** // Macromolecular Rapid Communication. 2006. V. 27. N 2. P. 156
8. **Oberti T.G., Schiavoni M.M., Cortizo M.S.** // Radiation. Physics and Chemistry. 2008. V. 77. N 5. P. 597.
9. **Erdmenger T., Becer C.R., Hoogenboom R., Schubert U.S.** // Australian Journal of Chemistry. 2009. V. 62. N 1. P. 58.
10. **Singh V., Tiwari A., Kumari P., Sharma A.K.** // Journal of Applied Polymer Science. 2007. V. 104. N 6. P. 3702
11. **Heiner S., Andreas G.** // Macromolecular Rapid Communication. 2007. V. 28. N 4. P. 504.
12. **Li J., Zhu X., Zhu J., Cheng Z.** // Radiation Physics and Chemistry. 2006. V. 75. N 2. P. 253.
13. **Biswal T., Samal R., Sahoo P.K.** // Journal of Applied Polymer Science. 2010. V. 117. N 3. P. 1837.
14. **Sen I., Dadush E., Penumadu D.** // Journal of Cellular Plastics. 2011. V. 47. N 1. P. 65.
15. **Han N., Zhang X.X., Wang X.C.** // Iranian Polymer Journal. 2010. V. 19. N 4. P. 243.
16. **Kim J.S., Jeon H.J., Lee K.M., Im J.N., Youk J.H.** // Fibers and Polymers. 2010. V. 11. N 2. P. 153.
17. **Brar A.S., Kumar R.** // Journal of Applied Polymer Science. 2002. V. 84. P. 50.
18. **Hayek A., Xu Y., Okada T., Barlow S., Zhu X., Hyuk J., Seth M., Marder R., Yang S.** // Journal of Materials Chemistry. 2008. S1-S5.
19. **Tager A.** // Physical Chemistry of Polymers. 2nd Edition. M.: Mir. 1978. P. 72.

УДК 661.72.886

С.М. Романова, А.М. Мухетдинова, С.В. Фридланд

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НЕСИММЕТРИЧНЫМ ДИМЕТИЛГИДРАЗИНОМ И ЕГО ГИДРАЗИДАМИ

(Казанский государственный технологический университет,
Инженерный химико-технологический институт)
e-mail: romksenya@yandex.ru, almi_almi@mail.ru, fridland@kstu.ru

Изучено взаимодействие нитрата целлюлозы с несимметричным диметилгидразином и гидразидами карбоновых кислот. В результате физико-химических исследований были установлены наиболее вероятные пути протекания реакций.

Ключевые слова: нитрат целлюлозы, несимметричный диметилгидразин, гидразиды карбоновых кислот, замещение нитратных групп, омыление нитратных групп

ВВЕДЕНИЕ

В связи с конверсией пороховых производств и уничтожением некондиционных взрывчатых веществ в последние годы большое внимание уделялось утилизации нитратов целлюлозы (НЦ) путем химической модификации. Работа в целом направлена на то, чтобы разработать способ переработки нитратов целлюлозы, срок хранения

которых истек и не соответствует требованиям ГОСТ, в продукты хозяйственного назначения (основу для нитролаков, нитроэмалей, этролов и др.).

Благодаря наличию в нитратах целлюлозы реакционноспособных $-ONO_2$ групп существует возможность нуклеофильного замещения их иными фрагментами, что позволяет целенаправленно изменять комплекс эксплуатационных свойств: повышать устойчивость к химическим реагентам,

расширять область температурной переработки, снижать горючесть и др. Несомненный интерес представляют реакции нуклеофильного замещения нитратов целлюлозы с использованием низкомолекулярных нуклеофильных реагентов, например производных гидразина, которые называют гипернуклеофилами, так как они обладают α -эффектом.

Химии гидразина и его производных, в том числе несимметричного диметилгидразина (НДМГ) посвящены монографии [1-6], в которых рассмотрены возможные области применения этих соединений.

Аномально высокую активность гидразин и его производные проявляют в реакциях, которые можно условно разбить на группы:

1) реакции нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода, а также у атомов фосфора и серы;

2) реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода;

3) реакции нуклеофильного присоединения.

Следствием α -эффекта является: дестабилизация основного состояния нуклеофила, стабилизация переходного состояния, уменьшенная сольватация α -нуклеофилов, стабилизация продуктов реакции, поляризуемость переходного состояния и некоторые другие факторы.

В настоящей работе исследовано взаимодействие несимметричного диметилгидразина и диметилгидразидов фталевой и янтарной кислот с азотнокислым эфиром целлюлозы, с элементарным звеном $C_6H_7O_2(OH)_{0,88}(ONO_2)_{2,12}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ИК спектры записывались на двухлучевом спектрометре UR-20 в вазелине и в пленках, отлитых из раствора этилацетата 1%-концентрации. Точность определения частот поглощения ± 3 см⁻¹.

Метод термической поляризационной микроскопии использовали для микроскопического исследования оптически анизотропных элементов, фазовых элементов и фазовых переходов – плавления и кристаллизации. Микроскопические исследования проводили при помощи поляризационного микроскопа МИН-8.

Характеристическая вязкость исходного нитрата и полученных модификатов определена с помощью вискозиметра Убеллоде в ацетоне.

Реакция нитрата целлюлозы с несимметричным диметилгидразином (НДМГ). В 30 мл диметилформамида (ДМФА) растворяли навеску НЦ массой 1 г и добавляли НДМГ из расчета 1 моль на каждую нитратную группу полимера. Затем осуществляли тщательное перемешивание в

течение заданного времени при температуре 60°C. По окончании заданной выдержки раствор выливали в 100 мл дистиллированной воды. Выпавший твердый продукт отфильтровывали на воронке Шотта, промывали горячей водой и сушили до постоянной массы.

Реакция нитрата целлюлозы с гидразидами карбоновых кислот. К раствору 1 г НЦ в 20 мл ДМФА добавляли раствор гидразида карбоновой кислоты из расчета 1 моль на каждую нитратную группу полимера в 20 мл ДМФА и перемешивали в течение заданного времени при температуре 60°C, 90°C. По окончании выдержки раствор выливали в 100 мл дистиллированной воды, выпавший твердый продукт отфильтровывали на воронке Шотта, промывали горячей водой и сушили до постоянной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обзор литературы [5-13] свидетельствует о том, что обычно при действии на нитраты целлюлозы химических реагентов различного характера, а также при термической обработке ее растворов, наблюдаются в той или иной степени четыре типа реакций: реакции по собственно нитратным группам, реакции по имеющимся свободным гидроксильным группам, реакции по гликозидным связям, всегда приводящим к деструкции полимерной цепи и раскрытию цикла глюкопиранозы.

Реакции проводились в среде диметилформамида, так как скорость реакции в апротонных растворителях значительно выше, чем в протонсодержащих растворителях. Диметилформамид хорошо растворяет исходные соединения, являясь при этом инертным по отношению к компонентам реакционной среды. Исследование процесса взаимодействия сводилось к изучению продуктов синтеза и влияния продолжительности реакции, температуры реакционной среды на химический состав продуктов взаимодействия.

В результате реакции выделены твердые продукты в виде мелкодисперсного порошка различной окраски в зависимости от модифицирующего агента, хорошо растворимые в ДМФА, диметилсульфоксиде, ацетоне. Анализом на элементы для всех синтезированных полимеров определен элементный состав. Результаты приведены в таблице.

В ИК спектрах конечных продуктов наблюдаются следующие характеристические полосы поглощения: 700, 800, 1290, 1300, 1320, 1660 см⁻¹, соответствующие валентным и деформационным колебаниям в группировке $-CH_2ONO_2$; 1070 см⁻¹ – колебаниям простой эфирной связи; 1170-1150 см⁻¹ – колебаниям связи C–O (в гете-

роатомном кольце пирана), а также полосы поглощения, характеризующие валентные и деформационные колебания функциональных групп содержащихся в модифицирующих агентах:

1) при модификации нитрата целлюлозы НДМГ: – 3350, 3325, 3314 см^{-1} – соответствующие связи N–H; – 1340, 1390, 1420 см^{-1} – соответствующие связи C–H в метильном радикале;

2) при модификации нитрата целлюлозы гидразидом янтарной кислоты: 1650 см^{-1} , соответствующая карбонильной связи в амидах кислот («Амид I»); 2960–2870, 1460–1380 см^{-1} , соответствующие

связи C–H в метильном радикале; 2950, 1470 см^{-1} – связи C–H в метиленовой группе;

3) при модификации нитрата целлюлозы гидразидом фталевой кислоты: 1715, 1760 см^{-1} , соответствующие карбоксильной группе –COOH; 3030, 1600, 1520 см^{-1} – характерные для ароматического кольца; 3314, 3325 см^{-1} , соответствующие связи –NH; 2960–2870, 1460–1380 см^{-1} , соответствующие связи C–H в метильном радикале; 2950, 1470 см^{-1} , соответствующие связи C–H в метиленовой группе.

Таблица

Результаты химического взаимодействия $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,88}(\text{ONO}_2)_{2,12}$ с $\text{R-NH-N}(\text{CH}_3)_2$ при температуре 60 °C
Table. Results of the chemical interaction of $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,88}(\text{ONO}_2)_{2,12}$ with $\text{R-NH-N}(\text{CH}_3)_2$ at 60 °C

Условия протекания процессов			Характеристическая вязкость, η	Элементный анализ						
R	Время реакции τ , мин	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %				
		C		N		H	C	N	H	
H-	30	0,249	41,916	6,293	12,393	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,544}(\text{ONO}_2)_{0,456}(\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,785}$	39,697	6,572	12,394	
	60	0,15	42,871	6,389	12,434	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,593}(\text{ONO}_2)_{0,407}(\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,805}$	40,086	6,685	12,395	
	90	0,142	41,435	6,434	12,539	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,9333}(\text{ONO}_2)_{0,4067}(\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,821}$	39,103	6,686	12,229	
	120	0,125	41,613	6,446	12,435	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,594}(\text{ONO}_2)_{0,406}(\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,809}$	40,095	6,692	12,428	
	150	0,102	41,729	6,452	12,324	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,595}(\text{ONO}_2)_{0,405}(\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,798}$	40,101	6,679	12,324	
	180	0,099	41,839	6,459	12,398	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,597}(\text{ONO}_2)_{0,403}(\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,807}$	40,118	6,694	12,398	
	240	0,091	40,906	6,463	12,549	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,606}(\text{ONO}_2)_{0,394}(\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,831}$	40,192	6,742	12,582	
	300	0,089	40,964	6,468	12,390	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,216}(\text{ONO}_2)_{0,386}(\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,813}$	41,489	6,758	12,771	
	360	0,074	40,008	6,471	12,353	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,651}(\text{ONO}_2)_{0,349}(\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,824}$	40,551	6,813	12,353	
	480	0,06	41,051	6,472	12,362	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,867}(\text{ONO}_2)_{0,133}(\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,913}$	42,331	7,328	12,362	
540	0,028	41,290	8,707	3,680	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,868}(\text{ONO}_2)_{0,132}(\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,914}$	42,339	7,331	12,368		
C ₈ H ₄ O ₃ -	30	1,993	27,980	3,100	11,541	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,4}(\text{ONO}_2)_{0,55}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,05}$	27,972	3,061	11,530	
	60	1,47	39,500	5,084	4,782	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,42}(\text{ONO}_2)_{0,55}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,06}$	39,495	5,038	4,749	
	90	1,07	39,901	5,120	4,741	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,44}(\text{ONO}_2)_{0,53}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,06}$	39,867	5,074	4,721	
	120	1,25	40,115	5,103	4,620	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,65}(\text{ONO}_2)_{0,31}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,07}$	40,048	5,107	4,601	
	180	0,96	42,405	5,495	3,371	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,86}(\text{ONO}_2)_{0,10}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,08}$	42,369	5,491	3,320	
	300	0,61	44,824	5,924	1,998	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,86}(\text{ONO}_2)_{0,08}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,11}$	44,741	5,888	1,996	
	480	0,44	45,576	5,991	2,241	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,87}(\text{ONO}_2)_{0,06}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{0,12}$	45,476	5,908	2,242	
C ₄ H ₄ O ₃ -	60	0,32	45,942	5,931	2,231	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,57}(\text{ONO}_2)_{0,35}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{1,22}$	45,872	5,941	2,230	
	120	1,25	30,032	3,471	10,052	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,60}(\text{ONO}_2)_{0,26}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{1,30}$	30,008	3,459	10,052	
	240	1	45,243	6,229	11,060	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,66}(\text{ONO}_2)_{0,21}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{1,32}$	45,233	6,223	11,054	
	300	0,97	45,879	6,346	11,098	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,6}(\text{ONO}_2)_{0,075}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{NHN}(\text{CH}_3)_2)_{1,32}$	45,870	6,343	11,091	

Для всех образцов в ИК спектрах наблюдается деформация контура полосы поглощения, соответствующей связи в глюкопиранозном кольце, что позволяет предположить возможность раскрытия цикла глюкопиранозы. Так, в образцах с максимальным временем выдержки почти все нитратные группы замещены, а глюкопиранозные кольца раскрыты [14].

Следует отметить, что пик 1660 см^{-1} может также соответствовать карбонильной связи, которая образуется в результате раскрытия цикла. Но интерпретация результатов затруднена в связи с наложением полос.

Для оценки глубины протекающих деполимеризационных процессов вискозиметрическим методом определено время истечения ацетоновых растворов модификатов и исходных НЦ, и вычислены значения характеристической вязкости (таблица). Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что деполимеризация имеет место во всех случаях. На снижение вязкости продуктов реакции влияние оказывают температура и время процесса: чем больше время выдержки, тем ниже вязкость.

На основании данных исследования молекулярных характеристик были предложены схемы химического превращения НЦ (рис. 1, 2, 3).

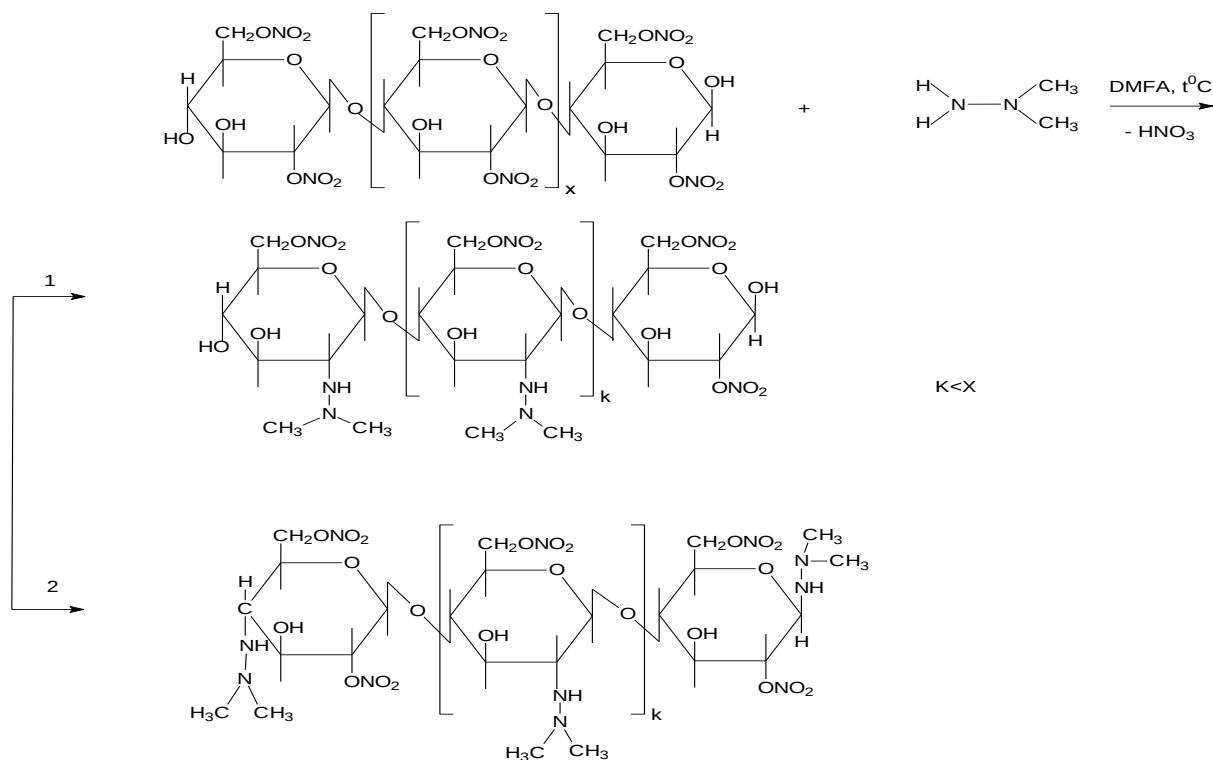


Рис. 1. Схемы химического взаимодействия НЦ с НДМГ
Fig. 1. Schemes of the chemical interaction of NC with UDMH

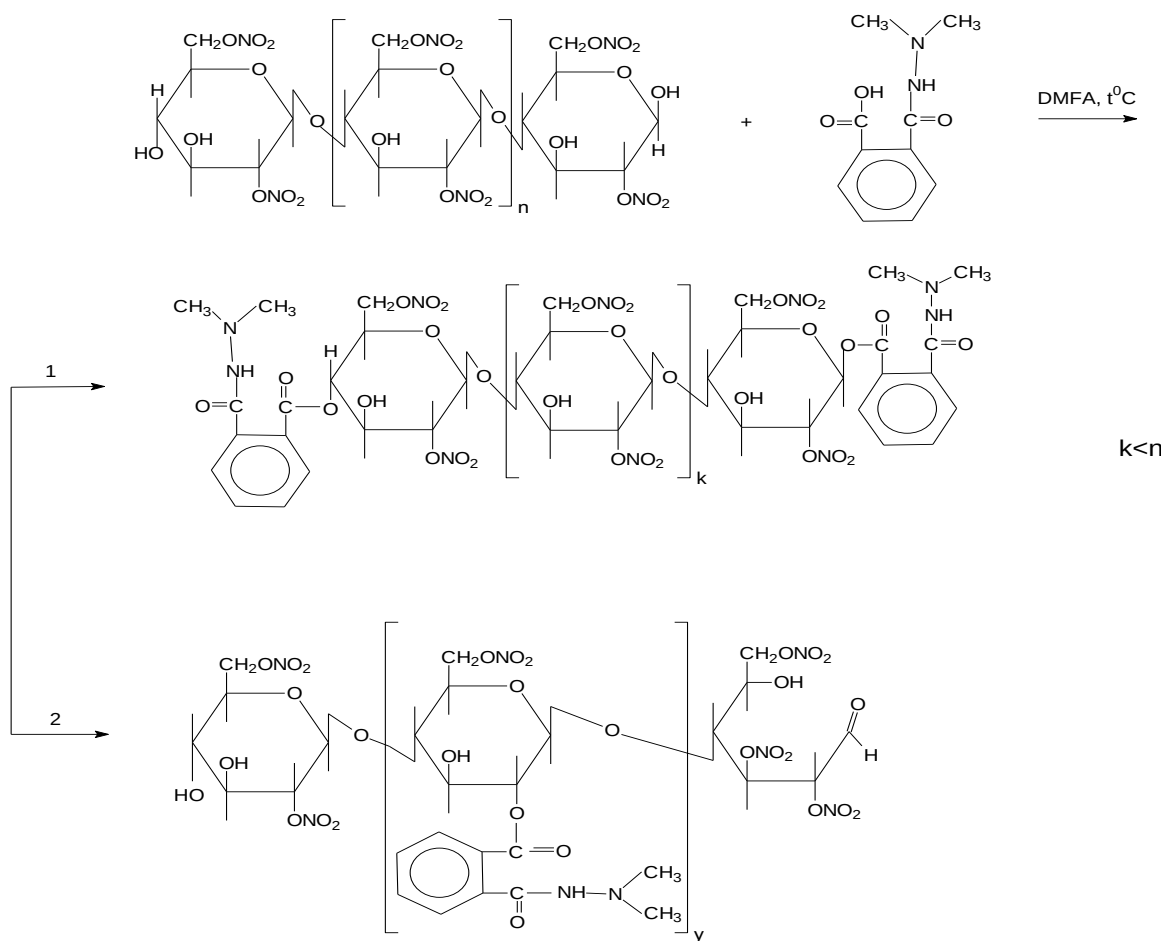


Рис. 2. Схемы химического взаимодействия НЦ с гидразидом фталевой кислоты
Fig. 2. Schemes of chemical interaction of NC with the phthalic acid hydrazide

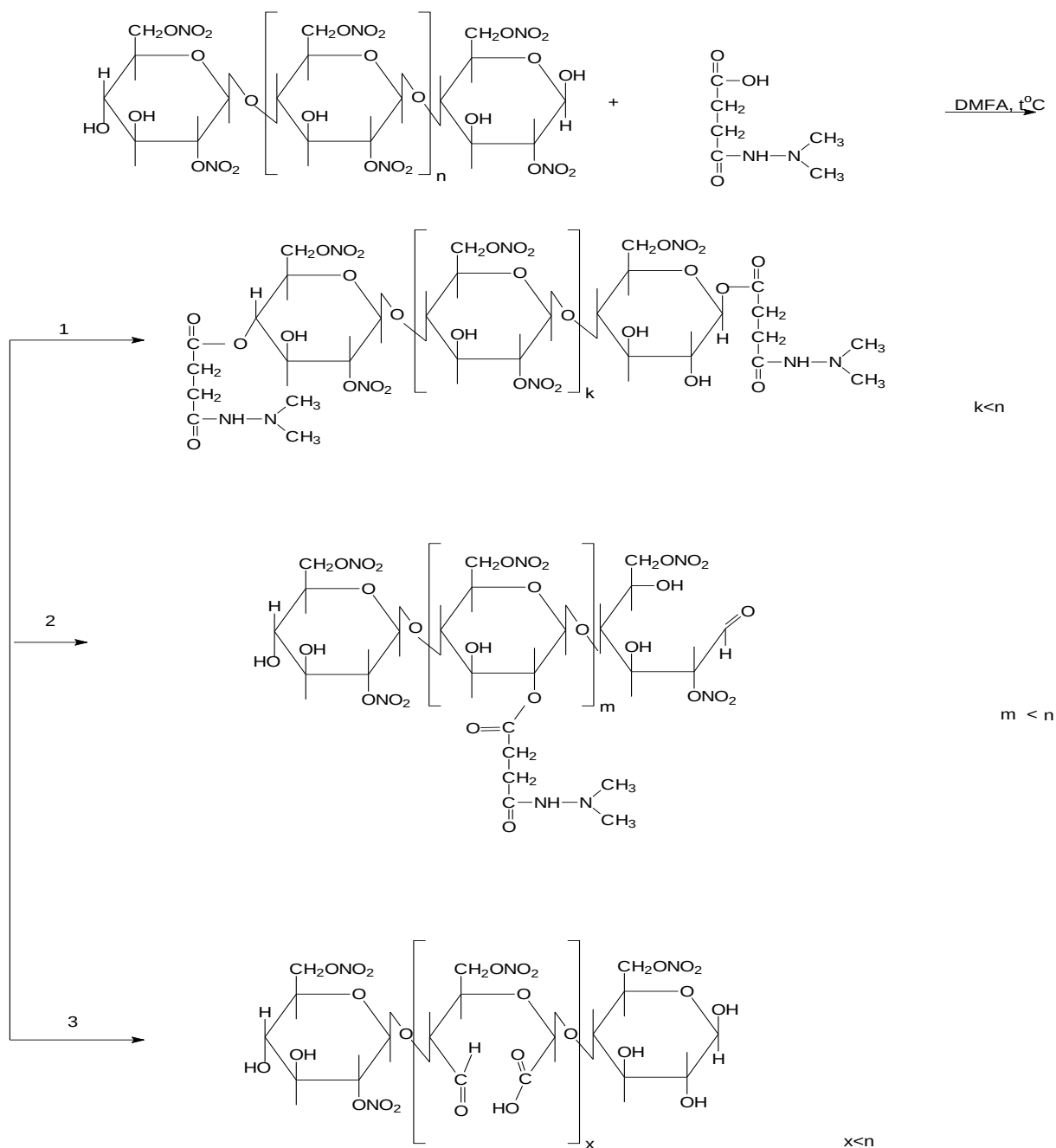


Рис. 3. Схемы химического взаимодействия НЦ с гидразидом янтарной кислоты
Fig. 3. Schemes of chemical interaction of NC with succinic acid hydrazide

В результате химической модификации нитрата целлюлозы НДМГ происходит замещение нитратных групп. Наиболее вероятно процесс идет по атому углерода C_2 в соответствии со схемой рис.1. Об этом свидетельствуют полученные нами результаты и литературные данные [1-13]. В результате химической модификации НЦ происходит снижение их степени полимеризации, происходит разрыв β -гликозидной связи и количество присоединенных радикалов НДМГ увеличивается. Данные исследований показывают, что количество нитратных групп в элементарном звене НЦ снижается более чем в 14 раз.

Как показали исследования реакций взаимодействия азотнокислого эфира целлюлозы с предложенными в работе гидразидами, в результате взаимодействия НЦ с гидразидом фталевой кислоты происходит интенсивное омыление (гидролиз) нитратных групп, а в случае взаимодействия с гидразидом янтарной кислоты преимущественным направлением протекания реакции является замещение нитратных групп на гидразидные. Поэтому гидразид фталевой кислоты является менее реакционноактивным по отношению к НЦ по сравнению с гидразидом янтарной кислоты.

Таким образом, представленные в работе

результаты свидетельствуют о возможности химической модификации НЦ несимметричным диметилгидразином, гидразидами фталевой и янтарной кислот и получении новых продуктов характеризующихся новыми свойствами. В процессе химической модификации НЦ и целенаправленном изменении условий реакции возможно получение модификатов с различными характеристиками для использования в составе эмалей, лаков и других конверсионных полимерных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Колла В.Э., Бердинский И.С.** Фармакология и химия производных гидразина. Йошкар-Ола: Марийское книжное изд-во. 1986. 264 с.;
Kolla V.E., Berdinskiy I.S. Pharmacology and chemistry of hydrazine derivatives. Iyoshkar-Ola: Mariyskoe knizhnoe izdatel'stvo. 1986. 264 p. (in Russian).
2. **Греков А.П., Веселов В.Я.** Физическая химия гидразина. Киев: Наукова думка. 1979. 263 с.;
Grekov A.P., Veselov V.Ya. Physical chemistry of hydrazine. Kiev: Naukova dumka. 1979. 263 p. (in Russian).
3. **Одрит Л., Огг Б.** Химия гидразина. М: Изд-во иностран. лит-ры. 1954. 235 с.;
Odril L., Ogg B. Hydrazine chemistry. M: Izdatel'stvo inostrannoy literatury. 1954. 235 p. (in Russian).
4. **Греков А.П.** Органическая химия гидразина. Киев: Техника. 1966. 235 с.;
Grekov A.P. Organic chemistry of hydrazine. Kiev: Tekhnika. 1966. 235 p. (in Russian).
5. **Романова С.М., Фридланд С.В., Нургатин В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып 8. С. 134–138;
Romanova S.M., Fridland S.V., Nurgatin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 8. P. 134–138 (in Russian).
6. **Романова С.М., Фридланд С.В.** // Вестник КТУ. 2010. № 7. С. 79-86;
Romanova S.M., Fridland S.V. // Vestnik KTU. 2010. N 7. P. 79-86 (in Russian).
7. **Романова С.М., Мухетдинова А.М., Фридланд С.В.** // Вестник КТУ. 2010. № 9. С. 124-130;
Romanova S.M., Mukhetdinova A.M., Fridland S.V. // Vestnik KTU. 2010. N 9. P. 124-130.
8. **Романова С.М., Мухетдинова А.М., Фридланд С.В.** // Вестник КТУ. 2010. № 10. С. 555-560;
Romanova S.M., Mukhetdinova A.M., Fridland S.V. // Vestnik KTU. 2010. N 10. P. 555-560 (in Russian).
9. **Романова С.М., Фридланд С.В., Уткина Е.И.** // Вестн. Татарского отделения РЭА. 2006. № 4. С. 46–51;
Romanova S.M., Fridland S.V., Utkina E.I. // Vestn. Tatarskogo otdeleniya REHA. 2006. N 4. P. 46–51 (in Russian).
10. **Сарыбаева Р.И., Щелокова Л.С.** Химия азотнокислых эфиров целлюлозы. Фрунзе: Илим. 1985. 164 с.;
Sarybaeva R.I., Shchelokova L.S. Chemistry of nitric esters of cellulose. Frunze: Ilim. 1985. 164 p. (in Russian).
11. **Смирнов Л.А., Силин В.С.** Конверсия. Конверсия заводов по производству порохов и смесевых твердых топлив: учеб. пособие для студ. вузов: в 4 т. Т. 2. М.: МГАХМ. 1994. 123 с.;
Smirnov L.A., Silin V.S. Conversion. Plants conversion on production of powders and blended solid fuels. Tutorial for students. V. 2. M.: MGAHM. 1994. 123 p. (in Russian).
12. **Мойсак М.Е.** Химия и технология нитроцеллюлозы. М.: Оборонгиз. 1941. 271 с.;
Moysak M.E. Chemistry and technology of cellulose. M.: Oborongiz. 1941. 271 p. (in Russian).
13. **Нургатин В.В., Романова С.М., Фридланд С.В.** // Вестн. Татарского отделения РЭА. 2000. № 3. С. 50 - 54;
Nurgatin V.V., Romanova S.M., Fridland S.V. // Vestn. Tatarskogo otdeleniya REHA. 2000. N 3. P. 50 – 54 (in Russian).
14. **Смит А.Л.** Прикладная ИК - спектроскопия. М.: Мир. 1982. 203 с.;
Smith A.L. Applied IR spectroscopy. M: Mir. 1982. 203 p. (in Russian).

Кафедра инженерной экологии

К.А. Балашова, Ю.Т. Панов, О.А. Фридман, А.В. Панкратов

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СШИВКИ ПОЛИОЛЕФИНОВ ХИМИЧЕСКИМИ
СШИВАЮЩИМИ АГЕНТАМИ(Владимирский государственный университет, ООО «Этиол»)
e-mail: tpp_vlgu@mail.ru

Рассмотрена возможность применения пластографа Брабендера для изучения сшивки полиэтилена высокого давления. Изучено влияние вспенивающего агента – азодикарбонамида на процесс сшивки в присутствии перекиси дикумила и новоперокс-БП40. Получены аналитические зависимости условной степени сшивки от концентрации сшивающего агента.

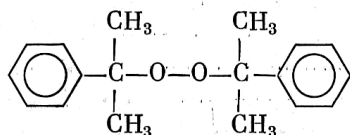
Ключевые слова: полиэтилен, сшивка, пластограф Брабендера, сшивающие агенты

В последнее время все большее значение приобретают пенопласты на основе полиолефинов, которые при относительно низкой стоимости обладают целым рядом ценных свойств, которые, в первую очередь, зависят от степени сшивки. В настоящее время тип сшивающего агента и его количество выбирается в основном эмпирически, что не эффективно.

Наиболее рациональным методом получения пенополиэтилена является совмещение в одном технологическом цикле процессов сшивания и вспенивания. При этом необходимо, чтобы процесс сшивки несколько опережал процесс вспенивания. Поэтому для эффективного проведения процесса вспенивания полиолефинов необходимо знать кинетику сшивки и вспенивания.

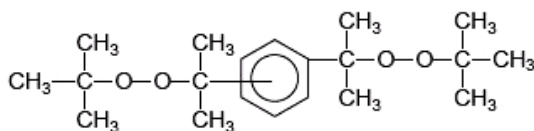
Если кинетика вспенивания (разложение газообразователей), в первую очередь, азодикарбонамида изучена достаточно подробно [1-4], то данные по кинетике сшивки в литературе практически не встречаются.

Исследования Беннинга, Бартон и Ларионова [5-7] показали, что наиболее подходящим агентом сшивки полиолефинов является перекись дикумила:



В настоящее время достаточно часто в качестве сшивающего агента используют новоперокс-БП40, который представляет собой 40%-ную смесь технического 1,3-1,4-бис(трет-бутилперокси-изопропил)бензола с мелом.

Его химическая формула:



Механизм сшивания полиэтилена перекисью дикумила изучен в работе [1].

Для уменьшения температуры разложения азодикарбонамида его модифицируют окисью цинка и стеаратом цинка [5,6].

Целью настоящей работы является разработка метода изучения кинетики сшивки полиолефинов при получении пенопластов с использованием химических сшивающих агентов.

Известно, что процесс сшивки полиэтилена сопровождается значительным увеличением вязкости расплава, что позволяет использовать этот эффект для характеристики сшивки полимера. Для этой цели мы использовали пластограф Брабендера – лабораторную установку для оценки технологических свойств полимерных материалов по характеру изменения момента вязкого сопротивления под влиянием механического воздействия и температуры.

Принцип измерения основывается на том, что сопротивление, оказываемое испытываемой массой в измерительном узле вращающимися лопастями, служит мерой вязкости массы. При этом крутящий момент, пропорциональный этому сопротивлению, смещает качающийся динамометр из исходного положения, за счет чего при установленных условиях испытания записывается пластограмма изменения крутящего момента во времени. В свою очередь, величину крутящего момента используют в качестве характеристики вязкости композиции в тот или иной момент времени.

При разработке методики были исследованы способы введения компонентов в камеру пластографа. На первом этапе готовили композицию заданного состава путем смешения ингредиентов на вальцах при температуре 100-105°C, т.е. так как это предусмотрено технологией получения пенополиэтилена. Полученную массу измельчали

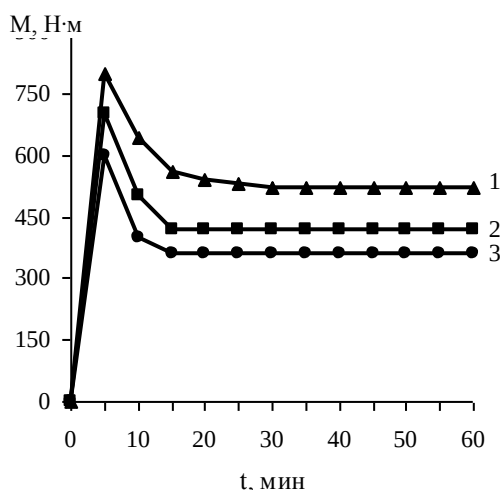


Рис. 1. Изменение крутящего момента во времени для чистого полиэтилена при разных температурах: 1- 130°C; 2- 150°C; 3- 170°C

Fig. 1. The twisting moment change vs time for pure polyethylene at different temperatures: 1- 130°C; 2- 150°C; 3- 170°C

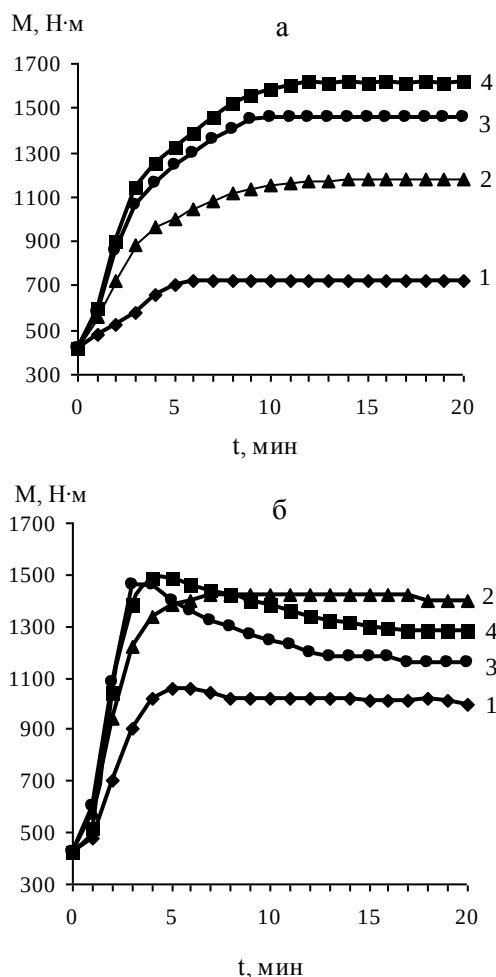


Рис. 2. Изменение крутящего момента во времени при различной концентрации сшивающего агента при 150°C: а) новоперокс БП-40; б) перекись дикумила. Концентрации, масс.ч.: 1- 0,5; 2- 1,0; 3- 1,5; 4- 1,6

Fig. 2. The twisting moment change vs time at various concentration of the cross linking-agent at 150°C: а) novoperox-BP40; б) dicumyl peroxide. Concentrations, mass p.: 1- 0.5; 2- 1.0; 3- 1.5; 4- 1.6

и загружали в камеру пластографа. Несмотря на кажущуюся эффективность, этот метод не привел к положительному результату, т.к. время загрузки составляет 2-7 мин, за которое первые порции материала уже начинали сшиваться, а последние только переходили в вязкотекучее состояние. Поэтому мы остановились на следующей методике: получали расплав полиэтилена и затем вводили туда необходимое количество компонентов. Во всех экспериментах скорость вращения смесительных элементов была подобрана эмпирически и составляла 30 об/мин.

На рис. 1 представлено изменение крутящего момента во времени для исходного полиэтилена при различных температурах.

Как видно из рис. 1, процесс плавления, сопровождающийся сначала возрастанием, а затем снижением вязкости, заканчивается через 10-30 мин, в зависимости от заданной температуры. И в продолжение всего времени дальнейшего эксперимента (40 мин) вязкость оставалась постоянной. Поэтому в дальнейшем все исследуемые ингредиенты вводили в расплав через 30 мин после начала эксперимента, обеспечивая, таким образом, одинаковые условия проведения эксперимента.

На рис. 2 представлено изменение крутящего момента во времени для различных концентраций новоперокса БП-40 (а) и перекиси дикумила (б) при температуре 150°C.

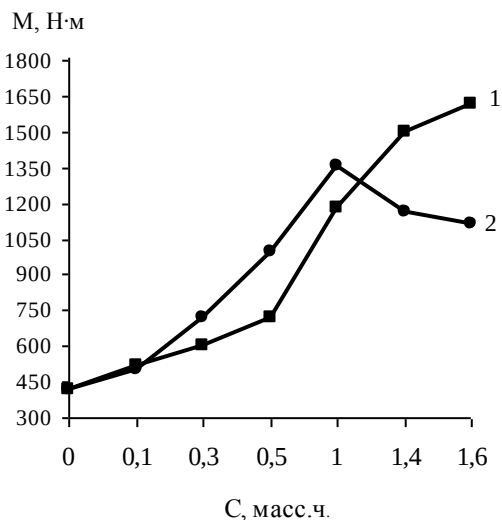


Рис. 3. Изменение крутящего момента в зависимости от концентрации сшивающего агента на 20 минуте после добавления сшивающего агента: 1- новоперокс-БП40; 2- перекись дикумила

Fig. 3. The twisting moment change vs the concentration of the cross-linking agent over 20 minute after addition of the cross-linking agent: 1- novoperox-BP40; 2- dicumyl peroxide

Как видно из рис. 2, при всех концентрациях сшивающего агента процесс сшивки завер-

шается в течение 10 минут после введения сшивающего агента. Характер сшивки, как видно из рисунка, различен. В случае перекиси дикумила нарастание вязкости происходит гораздо интенсивнее.

Влияние концентраций этих двух перекисей на условную степень сшивки представлено на рис. 3.

Как видно из рисунка при концентрациях менее 1% степень сшивки при использовании перекиси дикумила заметно выше. В то же время, при концентрациях выше 1% наблюдается снижение вязкости, что может быть обусловлено прева-лированием деструкционных процессов по сравнению с рекомбинацией радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газона-полненных высокополимеров. М.: Наука. 1980. 362 с.;
Berlin A.A., Shutov F.A. Chemistry and technology of gas-filled high polymers. M.: Nauka. 1980. 362 p. (in Russian).
2. Панов Ю.Т., Каган Г.И., Бобылева Л.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. Вып. 7. С. 848-851;
Panov Yu.T., Kagan G.I., Bobyleva L.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1984. V. 27. N 7. P. 848-851 (in Russian).
3. Панов Ю.Т., Каган Г.И., Кашеева Н.И. // Пластиче-ские массы. 1987. Вып. 2. С.14-17;
Panov Yu.T., Kagan G.I., Kashcheeva N.I. // Plasti-cheskie Massy. 1987. N 2. P. 14-17 (in Russian).
4. Панов Ю.Т., Митрофанов А.Д., Кашеева Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып.1. С.47-49;
5. **Panov Yu.T., Mitrofanov A.D., Kashcheeva N.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1990. V. 33. N 1. P. 47-49 (in Russian).
6. Ларионов А.И., Матюхина Г.Н., Чернова К.Л. Пено-полиэтилен, его свойства и применение. Л.: Изд-во Ле-нинградского дома научно-технической пропаганды. 1973. 48 с.;
Larionov A.I., Matyukhina G.N., Chernova K.L. Poly-ethylene, its properties and application. L.: Publishing house of the Leningrad house of the scientific-technical propagan-dy. 1973. 48 p. (in Russian).
7. Ларионов А.И., Матюхина Г.Н., Покровский Л.И. // Пластические массы. 1972. Вып. 2. С. 32-34;
Larionov A.I., Matyukhina G.N., Pokrovskiy L.I. // Plastics Massy. 1972. N 2. P. 32-34 (in Russian).
8. Клемпнер Д. Полимерные пены и технология вспени-вания. СПб.: Профессия. 2009. 600 с.;
Klempner D. Polymer foams and foaming technology. SpB.: Professiya. 2009. 600 p. (in Russian).
9. **Klempner D., Sendjarevic V.** Handbook of foams and foam technology. Hans Publishers. Munich. 2009. P. 600.

Кафедра полимерных материалов

УДК 544.35:678

Т.С. Усачёва, М.В. Карлюк, Т.А. Агеева, О.И. Койфман

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ И ПОРФИРИНПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

(Ивановский государственный химико-технологический университет,
Институт химии растворов РАН)
e-mail: u-tamara@isuct.ru

Изучены свойства разбавленных растворов поли-4-винилпиридина, сополимера стирола и 2-винилпиридина, а также продуктов их взаимодействия с тетрафенилпорфином цинка. Показано, что введение последнего в макромолекулу полимера не изменяет характер взаимодействия макромолекулярного клубка с растворителем (ДМФА): как исходные полимеры, так и продукты их модификации образуют растворы, относящиеся к системам с нижней критической температурой растворения.

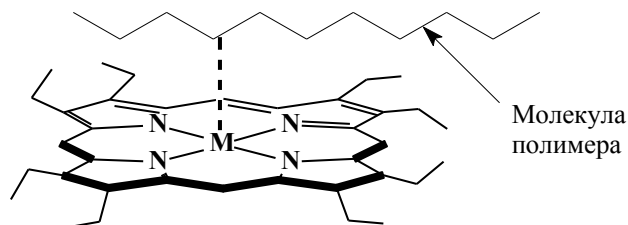
Ключевые слова: разбавленные растворы, полимеры, сополимеры стирола

Порфиринопolyмеры прекрасно зареко-мендовали себя в различных сферах: в качестве стабилизаторов, сенсоров, фотохимических мате-риалов, полупроводников и т.д. Особое внимание

они заслуживают как медицинские препараты, с успехом используемые для фотодинамической терапии и в качестве препаратов для стерилизации крови [1].

Синтез порфиринопolyмеров, как правило, является многоступенчатым процессом часто осуществляемым в растворах, и рассмотрен, например, в работах [2, 3]. В ряде случаев порфиринопolyмеры при использовании могут переходить в раствор, в связи с этим весьма важна информация о макромолекуле в растворе, ее размерах, форме, особенностях, индивидуальностях. Подобная информация, например, позволит оценить проницаемость данных препаратов через мембраны, в частности, почки человека и т.д.

В данной работе проведено сопоставительное исследование свойств разбавленных растворов первичных полимеров, а именно: поли-4-винилпиридина и сополимера поли-2-винилпиридина со стиролом, а также продуктов их модификации тетрафенилпорфином цинка. Принципиальная модель молекулы порфиринопolyмера приведена ниже.



В работе были исследованы три образца поли-4-винилпиридина, один из которых является промышленным и два синтезированы по суспензионному варианту в условиях СВЧ-нагрева [4]. Сопolyмер стирола и 2-винилпиридина получен в условиях термического нагрева при 60°C в течение 8 часов методом суспензионной полимеризации. Взаимодействие указанных полимеров с тетрафенилпорфином цинка в результате экстраординации детально рассмотрено в работе [5]. Молекулярная масса образцов поли-4-винилпиридина определена вискозиметрически. Постоянные κ и α в уравнении Марка – Хауинка – Куна известны для поли-4-винилпиридина только в этиловом спирте [6] ($\kappa=25 \cdot 10^{-5}$, $\alpha=0,68$ при температуре 25°C), в связи с этим мы исследовали промышленный образец с молекулярной массой $M_1=50000$ и убедились в справедливости приведенных значений. Учитывая эти постоянные, мы определили молекулярную массу другого образца поли-4-винилпиридина, которая составила $M_2=15100$.

Далее исследования проводили в диметилформамиде (ДМФА). Для определения постоянных κ и α в данном растворителе были исследованы полимеры, указанные выше. При этом

$$\alpha = \frac{(\lg[\eta_2] - \lg[\eta_1])}{\lg M_2 - \lg M_1},$$

где $[\eta_2]$, $[\eta_1]$ – характеристические вязкости полимеров молекулярной массы M_2 и M_1 .

В свою очередь:

$$\kappa = \frac{[\eta]}{M^\alpha}$$

Согласно нашим определениям для поли-4-винилпиридина в ДМФА $\alpha=0,787$, $\kappa=1,11 \cdot 10^{-4}$. Молекулярные массы сополимеров стирола и 2-винилпиридина определены методом ГПХ.

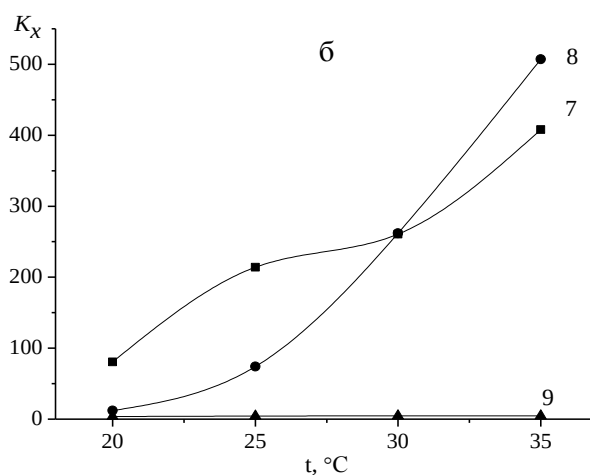
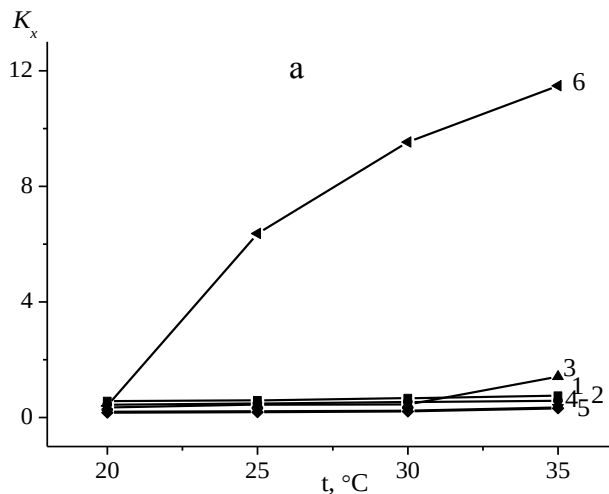


Рис. 1. Зависимость константы Хаггинса от температуры (номера кривых соответствуют номерам образцов таблицы)
Fig. 1. Dependence of Haggins' constant on temperature (curve numbers correspond to sample numbers of Table)

Разбавленные растворы указанных полимеров ДМФА исследовали методом разбавления в области температур 20 – 35°C. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса K_x рассчитывали по методу наименьших квадратов. В таблице данные показатели приведены как средние по крайней мере трех параллельных определений. Из представленных результатов видно, что с ростом температуры значения $[\eta]$ падают. Это справедливо как для поли-4-винилпиридина и сополимера стирола и 2-винилпиридина, так и

продуктов их модификации тетрафенилпорфином цинка. Подчинение указанных растворов подобной зависимости свидетельствует о том, что все они являются системами с нижней критической температурой растворения (НКТР).

Отнесение исследованных растворов к системам с НКТР подтверждается и зависимостью K_x от температуры [7]. Известно, что для подобных систем K_x с ростом температуры увеличивается, рис. 1 иллюстрирует данное положение. Очевидно, что K_x в нашем случае связана с взаи-

модействием в растворе сегментов макромолекулы. Поскольку раствор разбавленный и макромолекулярные клубки в нем не взаимодействуют друг с другом, с одной стороны, а с другой – рост температуры ведет к сжатию клубка, следовательно, его отдельные сегменты будут сближаться. На наш взгляд вот это увеличение взаимодействия сегментов в макромолекулярном клубке в среде растворителя и фиксирует K_x .

Таблица

Влияние температуры на реологические характеристики разбавленных растворов
Table. Temperature influence on rheological characteristics of dilute solutions

№	Образец	Молекулярная масса	Температура, °C	$[\eta]$	K_x	$\langle h^2 \rangle^{1/2} \cdot 10^6$	$\langle h^2 \rangle^{1/2} / M \cdot 10^{11}$
1	Поли-4-винилпиридин с тетрафенилпорфином цинка-I	61400	20	0.687	0.576	2.458	4.003
			25	0.651	0.597	2.414	3.932
			30	0.636	0.673	2.412	3.928
			35	0.589	0.755	2.335	3.803
2	Поли-4-винилпиридин с тетрафенилпорфином цинка -II	57100	20	0.632	0.446	2.334	4.088
			25	0.615	0.489	2.312	4.049
			30	0.602	0.536	2.296	4.021
			35	0.587	0.579	2.277	3.988
3	Поли-4-винилпиридин с тетрафенилпорфином цинка -III	65100	20	0.722	0.356	2.548	3.914
			25	0.682	0.448	2.500	3.840
			30	0.671	0.455	2.487	3.820
			35	0.553	1.419	2.332	3.582
4	Поли-4-винилпиридин	59200	20	0.693	0.205	2.435	4.113
			25	0.632	0.219	2.362	3.989
			30	0.605	0.240	2.328	3.932
			35	0.586	0.353	2.303	3.890
5	Поли-4-винилпиридин (промышленный)	50000	20	0.612	0.167	2.270	4.180
			25	0.591	0.187	2.243	4.131
			30	0.589	0.214	2.241	4.127
			35	0.571	0.325	2.218	4.085
6	Поли-4-винилпиридин	18300	20	0.458	0.402	1.434	7.836
			25	0.251	6.372	1.174	6.415
			30	0.214	9.526	1.113	6.082
			35	0.194	11.48	1.077	5.885
7	Поли-2-винилпиридин – стирол (50:50)	880	20	0,047	80,5	0,120	13,683
			25	0,031	214,0	0,097	11,134
			30	0,029	260,7	0,094	10,720
			35	0,023	408,0	0,084	9,575
8	Поли-2-винилпиридин – стирол (25:75) с тетрафенилпорфином цинка	510	20	0,056	12	0,100	19,608
			25	0,034	74	0,078	15,314
			30	0,020	262	0,060	11,765
			35	0,015	507	0,052	10,189
9	Поли-2-винилпиридин – стирол (50:50) с тетрафенилпорфином цинка (50:50)	880	20	0,135	3,7	0,204	23,205
			25	0,121	4,3	0,193	21,947
			30	0,114	4,5	0,187	21,320
			35	0,107	4,6	0,181	20,674

Расчеты среднеквадратичного расстояния между концами цепей для исследованных объектов выполнены по зависимости Флори и Фокса [5] и приведены в таблице. Как и следовало ожидать $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ с ростом температуры уменьшается, что согласуется с параметром $[\eta]$. Поскольку исследованные образцы имеют различные значения моле-

кулярных масс, на наш взгляд, наиболее корректным будет удельный показатель $\langle h^2 \rangle^{1/2} / M$. Подобный показатель рассчитан и значения его приведены в таблице и рис. 2. Видно, что в отличие от предыдущего данный параметр уменьшается, что свидетельствует о сжатии макромолекулярных клубков.

Из полученных результатов следует, во-первых, что клубок макромолекулы всех исследованных полимеров в ДМФА с ростом температуры сжимается, во-вторых, внедрение молекулы порфирина в структуру полимерной цепи не изменяет характер взаимодействия макромолекулярного клубка с растворителем.

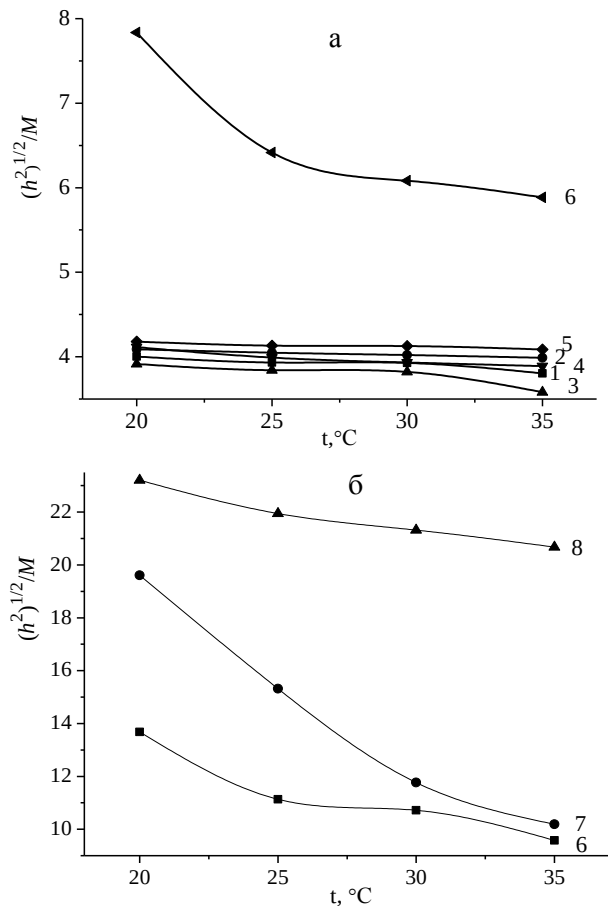


Рис. 2. Зависимость параметра $(h^2)^{1/2}/M$ от температуры (номера кривых соответствуют номерам образцов таблицы)
Fig. 2. Dependence of parameter $(h^2)^{1/2}/M$ on temperature (curve numbers correspond to sample numbers of Table)

НИИ Макрогетероциклов,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01000 и Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки научных школ РФ НШ-3993.2012.3

ЛИТЕРАТУРА

1. Койфман О.И., Агеева Т.А. Порфиринопolyмеры. М.: Физико-математическая литература. 2006. С. 194;
Koifman O.I., Ageeva T.A. Porphyrinpolymers. M.: Physiko-mathematische literature. 2006. P. 194 (in Russian).
2. Ageeva T.A., Syrbu S.A. // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P.139
3. Николаева О.И., Усачёва Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 6. С. 46;
Nikolaeva O.I., Usacheva T.S., Ageeva T.A., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 6. P. 46 (in Russian).
4. Митасова Ю.В., Кузнецов Р.Е., Баланцева Е.В., Агеева Т.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 74-77;
Mitasova Yu.V., Kuznetsov R.E., Balantseva E.V., Ageeva T.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 1. P. 74-77 (in Russian).
5. Митасова Ю.В., Кузнецов Р.Е., Мудров А.Н., Агеева Т.А., Койфман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып.12. С. 58-62;
Mitasova Yu.V., Kuznetsov R.E., Mudrov A.N., Ageeva T.A., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 12. P. 58-62 (in Russian).
6. Kurata M., Tsunashima Y., Imata M. Viscosity- Molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules. New York: Wiley-Interscience. 1999. P. VII/1-83.
7. Тареп А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир. 2007. С. 573;
Tager A.A. Physical chemistry of polymers. M.: Nauchnyi mir. 2007. P. 573 (in Russian).

Е.А. Соснин, Г.Г. Абашев

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАЛКОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБАЗОЛЬНЫЕ И ФЕНОТИАЗИНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ С РАЗЛИЧНЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

(Естественнонаучный институт Пермского государственного университета,
Институт технической химии, Уральское отделение РАН)
e-mail: gabashev@psu.ru

Синтезирована серия ранее неописанных халконов, содержащих карбазольные и фенотиазиновые фрагменты. Методом циклической вольтамперометрии изучено их электрохимическое поведение в ацетонитриле.

Ключевые слова: халконы, карбазол, фенотиазин, циклическая вольтамперометрия

ВВЕДЕНИЕ

Последние два десятилетия бурно развивается химия сопряженных олигомеров и полимеров. Это связано с обнаружением у этих соединений таких свойств, как электро- и фотолюминесценция [1]. Важное место среди сопряженных олигомеров и полимеров, применяющихся для создания электронных устройств, занимают производные карбазола из-за их высокой термической стабильности, голубого свечения в электрохромных устройствах и благодаря тому, что производные карбазола являются хорошими проводниками р-типа [2, 3]. В последние годы все больший интерес вызывают производные фенотиазина, которые как аналоги карбазола начали применяться в качестве доноров электронов при создании материалов с высокой генерируемой приложенным напряжением хемилуминесценцией (ECL-systems) [4], для оптоэлектронных устройств [5] таких как органические и полимерные светодиоды, полевые транзисторы, солнечные батареи, молекулярные провода. Это становится возможным благодаря непланарной геометрии фенотиазинов и низким значениям их обратимых потенциалов окисления [6].

Ранее нами были описаны аморфные соединения, содержащие в своем составе фенотиазиновые фрагменты, полученные в условиях реакции Фриделя-Крафтса, катализируемой $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [7], а также халконы, содержащие тиофеновые, пиррольные и фенотиазиновые циклы [8, 9]. В настоящее время полимеры и олигомеры, содержащие карбазольные и фенотиазиновые фрагменты, мало исследованы. Поэтому синтез мономеров, содержащих такие фрагменты, а также их электрохимическая полимеризация вызывает несомненный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H ЯМР зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury plus 300 с рабочей

частотой 300 МГц с использованием ГМДС (гексаметилдисилан) в качестве внутреннего стандарта. Ход реакций, а также чистоту полученных веществ анализировали методом тонкослойной хроматографии (Silufol UV-254), вещества были идентифицированы при помощи хроматограмм, продукт считали чистым при отсутствии следов исходных веществ на хроматограмме, если он проявлялся в виде одного пятна. Разделение смесей, очистку целевых продуктов проводили на колонке, заполненной силикагелем (Silica gel 60, 0.060-0.2mm, Lancaster). Циклические вольтамперограммы снимали на потенциостате-гальваностате «IPC-compact» (изготовитель – ООО «ВольтаПром») с электрохимическим датчиком «Модуль ЕМ-04» в стандартной трехэлектродной ячейке со стеклоуглеродным рабочим электродом, платиновым вспомогательным электродом (ЭРЛ-02) и хлорсеребряным электродом сравнения (ЭВЛ-1М4), при комнатной температуре.

Общая методика синтеза халконов 1 – 8.

В колбу, снабженную мешалкой, помещали 25 мл CH_3OH , соответствующие кетон (0.01 моль) и альдегид (0.01 моль), затем приливали 25 мл 10% раствора KOH в CH_3OH и перемешивали 12 часов. Далее реакционную массу выливали в воду и экстрагировали CH_2Cl_2 . Экстракт хроматографировали на колонке, элюент – этилацетат – гексан в соотношении 1:4. Ниже приведены физико-химические характеристики полученных соединений.

1-(10'-бутил-10'-Н-фенотиазил-3')-3-(10''-бутил-10''-Н-фенотиазил-3'')-пропенон. Кристаллы малинового цвета. Выход 75%. $T_{\text{пл}}$ 67-69°C. ^1H ЯМР (CDCl_3): δ , м.д., 0.95 (т, 6H, 2CH_3 , J: 6.9 Гц), 1.45 (м, 4H, 2CH_2), 1.78 (м, 4H, 2CH_2), 3.87 (т, 4H, 2NCH_2 , J: 6.9 Гц), 6.87 (м, 6H, Ar), 7.13 (м, 4H, Ar), 7.37 (м, 3H, Ar), 7.60 (д, 1H, $\text{CH}=\text{$, J: 15.6 Гц), 7.80 (д, 1H, $\text{CH}=\text{$, J: 15.3 Гц), 8.10 (м, 4H, Ar).

1-(10'-гексил-10'-Н-фенотиазил-3')-3-(10''-бутил-10''-Н-фенотиазил-3'')-пропенон. Кристал-

лы малинового цвета. Выход 80%. $T_{пл}$ 66-67°C. 1H ЯМР ($CDCl_3$): δ , м.д., 0.88 (т, 3H, CH_3 , J : 7.2 Гц), 0.95 (т, 3H, CH_3 , J : 6.9 Гц), 1.30 (м, 4H, $2CH_2$), 1.45 (м, 4H, $2CH_2$), 1.77 (м, 4H, $2CH_2$), 3.85 (т, 4H, $2NCH_2$, J : 7.2 Гц), 6.87 (м, 6H, Ar), 7.14 (м, 4H, Ar), 7.37 (м, 3H, Ar), 7.60 (д, 1H, $CH=$, J : 15.6 Гц), 7.80 (д, 1H, $CH=$, J : 15.0 Гц), 8.10 (м, 4H, Ar).

1-(10'-бутил-10'-Н-фенотиазил-3'')-3-(10''-гексил-10''-Н-фенотиазил-3'')-пропенон. Кристаллы малинового цвета. Выход 77%. $T_{пл}$ 65-67°C. 1H ЯМР ($CDCl_3$): δ , м.д., 0.88 (т, 3H, CH_3 , J : 7.2 Гц), 0.95 (т, 3H, CH_3 , J : 6.9 Гц), 1.31 (м, 4H, $2CH_2$), 1.43 (м, 4H, $2CH_2$), 1.80 (м, 4H, $2CH_2$), 3.85 (т, 4H, $2NCH_2$, J : 7.2 Гц), 6.87 (м, 6H, Ar), 7.14 (м, 4H, Ar), 7.37 (м, 3H, Ar), 7.60 (д, 1H, $CH=$, J : 15.6 Гц), 7.80 (д, 1H, $CH=$, J : 15.0 Гц), 8.10 (м, 4H, Ar).

1-(10'-гексил-10'-Н-фенотиазил-3'')-3-(10''-гексил-10''-Н-фенотиазил-3'')-пропенон. Кристаллы малинового цвета. Выход 80%. $T_{пл}$ 64-66°C. 1H ЯМР ($CDCl_3$): δ , м.д., 0.86 (т, 6H, $2CH_3$, J : 7.2 Гц), 1.29 (м, 8H, $4CH_2$), 1.42 (м, 4H, $2CH_2$), 1.79 (м, 4H, $2CH_2$), 3.86 (т, 4H, $2NCH_2$, J : 7.2 Гц), 6.87 (м, 6H, Ar), 7.14 (м, 4H, Ar), 7.37 (м, 3H, Ar), 7.60 (д, 1H, $CH=$, J : 15.6 Гц), 7.80 (д, 1H, $CH=$, J : 15.0), 8.10 (м, 4H, Ar).

1-(9'-бутил-9'-Н-карбазил-3')-3-(10''-гексил-10''-Н-фенотиазил-3'')-пропенон. Кристаллы красного цвета. Выход 74%. $T_{пл}$ 52-54°C. 1H ЯМР ($CDCl_3$): δ , м.д., 0.88 (т, 3H, CH_3 , J : 6.9 Гц), 0.95 (т, 3H, CH_3 , J : 7.2 Гц), 1.37 (м, 8H, $4CH_2$), 1.85 (м, 4H, $2CH_2$), 3.86 (т, 2H, NCH_2 , J : 7.2 Гц), 4.34 (т, 2H, NCH_2 , J : 6.9), 6.88 (м, 3H, Ar), 7.14 (м, 2H, Ar), 7.28 (м, 1H, Ar), 7.46 (м, 5H, Ar), 7.65 (д, 1H, $CH=$, J : 15.3 Гц), 7.75 (д, 1H, $CH=$, J : 15.3 Гц), 8.22 (м, 2H, Ar), 8.82 (с, 1H, Ar).

1-(9'-этил-9'-Н-карбазил-3')-3-(10''-бутил-10''-Н-фенотиазил-3'')-пропенон. Кристаллы красного цвета. Выход 72%. $T_{пл}$ 54-55°C. 1H ЯМР ($CDCl_3$): δ , м.д., 0.95 (т, 3H, CH_3 , J : 6.9 Гц), 1.46 (м, 5H, CH_3 , CH_2), 1.90 (м, 2H, CH_2), 3.88 (т, 2H, NCH_2 , J : 7.2 Гц), 4.40 (к, 2H, NCH_2 , J : 7.5 Гц), 6.87 (м, 3H, Ar), 7.14 (м, 2H, Ar), 7.28 (м, 1H, Ar), 7.46 (м, 5H, Ar), 7.63 (д, 1H, $CH=$, J : 15.6 Гц), 7.77 (д, 1H, $CH=$, J : 15.3 Гц), 8.22 (м, 2H, Ar), 8.82 (с, 1H, Ar).

1-(9'-этил-9'-Н-карбазил-3')-3-(10''-гексил-10''-Н-фенотиазил-3'')-пропенон. Кристаллы красного цвета. Выход 74%. $T_{пл}$ 53-55°C. 1H ЯМР ($CDCl_3$): δ , м.д., 0.88 (т, 3H, CH_3 , J : 6.9 Гц), 1.30 (м, 5H, CH_3 , CH_2), 1.45 (м, 4H, $2CH_2$), 1.82 (м, 2H, CH_2), 3.86 (т, 2H, NCH_2 , J : 7.2 Гц), 4.39 (к, 2H, NCH_2 , J : 7.2 Гц), 6.88 (м, 3H, Ar), 7.14 (м, 2H, Ar), 7.28 (м, 1H, Ar), 7.46 (м, 5H, Ar), 7.63 (д, 1H, $CH=$, J : 15.6 Гц), 7.77 (д, 1H, $CH=$, J : 15.3 Гц), 8.22 (м, 2H, Ar), 8.82 (с, 1H, Ar).

1-(10''-бутил-10''-Н-фенотиазил-3'')-3-(9'-бутил-9'-Н-карбазил-3')-пропенон. Кристаллы красного цвета. Выход 76%. $T_{пл}$ 53-55°C. 1H ЯМР ($CDCl_3$): δ , м.д., 0.95 (м, 6H, $2CH_3$), 1.45 (м, 4H, $2CH_2$), 1.86 (м, 4H, $2CH_2$), 3.94 (т, 2H, NCH_2 , J : 7.2 Гц), 4.33 (т, 2H, NCH_2 , J : 7.2 Гц), 6.91 (м, 3H, Ar), 7.30 (м, 1H, Ar), 7.44 (м, 5H, Ar), 7.54 (д, 1H, $CH=$, J : 15.6 Гц), 7.70 (м, 2H, Ar), 7.82 (д, 1H, $CH=$, J : 15.3 Гц), 8.15 (м, 2H, Ar), 8.38 (с, 1H, Ar).

Характеристическими для халконов являются сигналы двойной связи с высокими значениями константы спин-спиновой взаимодействия J равными 15.0-15.6 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеры на основе халконов, содержащих карбазольные и фенотиазиновые фрагменты, могут быть использованы для создания электрохромных устройств. Для получения растворимых мономеров, пригодных для создания устойчивых полимерных пленок нами синтезирована серия новых халконов, содержащих карбазольные и фенотиазиновые фрагменты с алкильными радика-

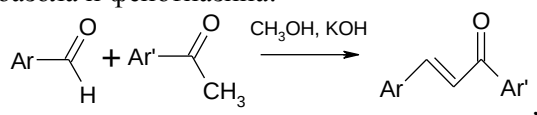
Таблица 1

Гетерильные радикалы Ar и Ar'

Table 1. Heterocyclic radicals Ar and Ar'

№	Ar	Ar'
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		

лами различной длины при атоме азота, **1** – **8** путем взаимодействия карбонильных производных карбазола и фенотиазина:



значения Ar и Ar' представлены в табл. 1

Халконы **1** – **8** обладают фотолюминесцентными свойствами, при облучении ультрафиолетом светятся сиреневым цветом. Хорошо растворяются в обычных органических растворителях (ацетон, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3CN). Халконы были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Измерения проводились в сухом CH_3CN , скорость изменения потенциала (V_{scan}) 100 мВ/с, в качестве фонового электролита был использован Et_4NClO_4 (0.1 моль/л), концентрация мономера 10^{-3} моль/л. Характерная ЦВА-кривая для полученных халконов приведена на рисунке, значения потенциалов пиков окисления и восстановления представлены в табл. 2.

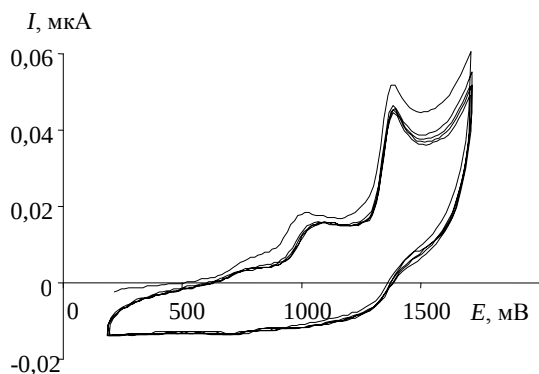


Рис. Характерная ЦВА-кривая халкона **7**, полученная в CH_3CN при скорости изменения потенциала V_{scan} 100 мВ/с
Fig. The cyclic voltammetry curve of chalcone **7** in CH_3CN at potential change rate of 100 mV/s

Таблица 2

Значения потенциалов необратимых пиков окисления и обратимого пика окисления – восстановления
Table 2. Values of potentials of irreversible peaks of oxidation and reversible peak of oxidation - reduction

Халкон	$E_{\text{ox}}/E_{\text{red}}$, мВ	E_{ox}^1 , мВ	E_{ox}^2 , мВ
1	770±10/740±10	1030±10	-
2	770±10/740±10	1070±10	-
3	770±10/740±10	1040±10	-
4	770±10/740±10	1050±10	-
5	770±10/740±10	1140±10	1460±10
6	770±10/750±10	1090±10	1400±10
7	770±10/740±10	1060±10	1390±10
8	770±10/740±10	1035±10	1470±10

Для всех полученных халконов характерен необратимый пик окисления при потенциале

Кафедра органической химии

≈ 1050 мВ (E_{ox}^1) относительно хлорсеребряного электрода, вероятно, связанный с образованием катион-радикала в фенотиазиновом фрагменте и обратимый пик окисления восстановления ($E_{\text{ox}}/E_{\text{red}}$, 770/750 мВ), в случае халконов **5** – **8**, наблюдается дополнительный необратимый пик окисления в анодной области при потенциалах ≈ 1400 мВ (E_{ox}^2), связанный с образованием катион-радикала в карбазольном фрагменте.

Таким образом, синтезирован ряд новых халконов, содержащих фенотиазиновые и карбазольные фрагменты. Для халконов сигналы двойной связи являются характеристическими и имеют высокие значения константы спин-спинового взаимодействия J . Полученные мономеры исследованы методом циклической вольтамперометрии. В изученных условиях халконы не электрополимеризуются.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (№ 10-03-96038-рурал-а) и Российское Агентство по Образованию за оказанную финансовую поддержку при выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay, Friend R.H., Burn P.L., Holmes A.B. // Nature. 1990. V. 347. P. 534.
- Zhang Z., Fujiki M., Tang H., Motonaga M., Torimitsu K. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 1988-1990.
- Liu B., Yu W., Lai Y., Huang W. // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 1984.
- Lai R.Y., Kong X., Jenekhe S.A.; Bard A.J. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 12631.
- Kong X., Kulkarni A.P., Jenekhe S.A. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 8992.
- Weiss E.A., Tauber M.J., Kelley R.F., Ahrens M.J., Ratner M.A., Wasielewski M.R. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 11842-11850.
- Сюткин Р.В., Абашев Г.Г., Шкляева Е.В., Кудрявцев П.Г., Недугов А.Н. // Всеросс. конф. Техническая химия. От теории к практике. Пермь. 2008. Т. 1. С. 367; Syutkin R.V., Abashev G.G., Shklyayeva E.V., Kudryavtsev P.G., Nedugov A.N. // All Russian Conf. Technical Chemistry. From theory to practise. Perm. 2008. V. 1. P. 367 (in Russian).
- Бушуева А.Ю., Абашев Г.Г., Шкляева Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 7. С. 49-53; Bushueva A.Yu., Abashev G.G., Shklyayeva E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 7. P. 49-53 (in Russian).
- Соснин Е.А., Сюткин Р.В., Абашев Г.Г., Шкляева Е.В. // Тез. докл. Межд. конф. «Техническая химия. От теории к практике». Пермь. 2010. Т. 1. С. 393-399; Sosnin E.A., Syutkin R.V., Abashev G.G., Shklyayeva E.V. // Theses of presentations of Int. Conf. Technical Chemistry. From theory to practise. Perm. 2010. V. 1. P. 393-399 (in Russian).

УДК 541.12

Е.В. Фесик, В.И. Заражевский, Г.Д. Мальчиков *

**РЕНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ
ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЯ
I. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОМ НОСИТЕЛЕ**

(Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева
(национальный исследовательский университет),

*Сибирский федеральный университет)

e-mail: 1707-fesik@mail.ru

В работе методом автоклавного термолиза водных растворов $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и NH_4ReO_4 получены образцы катализаторов на стальном металлическом носителе (Pt-Re/нерж.сталь, Pd-Re/нерж.сталь). Изучена каталитическая активность лабораторных образцов в модельных процессах окисления углеводородов (пропан, н-гексан). Результаты могут быть положены в основу создания новых высокоэффективных ренийсодержащих катализаторов, которые по своим свойствам не уступают подобным платиносодержащим катализаторам.

Ключевые слова: рений, гетерогенные катализаторы, платиновые металлы, металлический носитель, гидротермальный синтез, каталитический автонеЙтрализатор, окисление углеводородов

В последние годы снижение токсичности автомобиля становится приоритетным требованием к качеству продукции автомобилестроения, что выражается в постоянном ужесточении предельно допустимых норм (ПДН) вредных компонентов выхлопных газов [1].

Основные функции по выполнению экологических требований возлагаются на каталитические автонеЙтрализаторы. Конструкции современных трехфункциональных каталитических систем (TWC) включают носитель (сталь, керамика) [2-5] и вторичный пористый носитель (Washcoat) [6]. Последний содержит оксидный смешанный композит (Al, Zr, Ce и др.) [7] и функциональные каталитические центры из металлов платиновой группы (Pt, Pd[8], Rh), стоимость которых составляет 40-80% себестоимости изделий. Высокая стоимость МППГ и значительные колебания цен потребовали научно-технических решений по снижению содержания драгоценных металлов в изделии или их замены другими металлами. С другой стороны, снижение ПДН выбросов токсичных веществ в выхлопных газах вынуждают автозаводы решать физико-химические и технологические задачи по созданию новых более эффективных катализаторов [9].

Представляет интерес металлический катализатор, в котором активная фаза благородного

металла находится на поверхности металлического носителя «металл на металле». Такой катализатор, по нашему мнению, мог бы сочетать в себе высокую теплопроводность и механическую прочность. Металлический носитель для каждого конкретного процесса может быть в форме сетки, спирали, фольговых элементов, объемных блоков с упорядоченной системой сквозных каналов и др. Это существенно расширяет возможности конструктора при проектировании каталитических реакторов нового поколения. Катализаторы на металлическом носителе сочетают высокую теплопроводность и механическую прочность, а металлический носитель позволяет формировать каталитический элемент реактора с упорядоченным пространственным расположением катализатора и в оптимальной для конкретного процесса форме [4, 5].

Настоящая работа посвящена исследованиям ренийсодержащих каталитических автонеЙтрализаторов.

Сравнивая фундаментальные характеристики атомов элементов соседей Pt, Pd, Rh (атомный радиус, электроотрицательность, потенциал ионизации, работа выхода электрона, энергия диссоциации оксидов, теплота разложения оксидов с образованием 1 моля кислорода) в периодической таблице можно заключить, что Re представляет

интерес в качестве перспективного активного каталитического центра для процессов окисления углеводородов, CO и восстановления NO_x. Дополнительным обоснованием этого выбора служит широкое применение Pt-Re катализаторов для нефтехимических процессов. Введение Re в каталитические системы приводит к увеличению дисперсности каталитических центров и, соответственно, увеличению каталитической активности [10].

Целью настоящей работы явились разработка способа приготовления ренийсодержащих катализаторов для нейтрализации выхлопных газов автомобиля на металлическом носителе (нержавеющая сталь марки 18ХН10Т) и изучение их каталитической активности в процессах глубокого окисления углеводородов: *n*-гексан, *n*-пропан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные комплексные соединения: H₂PtCl₆, PdCl₂, NH₄ReO₄, КОН и другие вспомогательные реактивы имели квалификацию «х.ч.» или «ч.». [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O, [Pd(NH₃)₄]Cl₂ готовили по известной методике [11].

В каталитических испытаниях использовали *n*-гексан марки «ос.ч.» и *n*-пропан. Применяемые в работе газы (воздух, азот) содержали не менее 98 об. % основного компонента.

Металлический носитель – дробленую стружку длиной 3 – 5 мм, полученную на токарном станке, помещали в 20 %-ный раствор соляной кислоты и выдерживали ее в течение 10 – 30 мин при температуре 30 – 40°C, затем многократно промывали дистиллированной водой и обрабатывали в ультразвуковой ванне УЗУ-0.25 частотой 18 кГц в течение 1 – 2 мин. На данной стадии обеспечивается необходимая степень чистоты поверхности носителя.

Носитель оксидировали на воздухе при нагревании в трубчатой электрической печи при температуре 400±10°C в течение 3 часов. Данная операция требуется для создания на поверхности носителя пористого, хорошо сцепленного с основной оксидной пленкой слоя малой толщины.

Оксидированный носитель помещали в дистиллированную воду и обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 2-3 мин. Данная операция обеспечивает удаление окислов и рыхлых слоев, плохо сцепленных с поверхностью сплава. Затем носитель промывали в проточной и дистиллированной воде, сушили в сушильном шкафу при 100-120°C.

Нанесение металлов платиновой группы и рения проводили методом автоклавного термолиза по методикам, описанным ранее в работах [12, 13]. Подготовленный носитель помещали во фто-

ропластовый стакан с водным щелочным раствором комплексов осаждаемых металлов и заданным значением pH раствора. Отношение насыпного объема носителя к объему раствора равно 1:10-1:14. Раствор продували в течение 20 - 30 минут азотом для удаления из системы молекулярного кислорода, после чего автоклав герметизировали и помещали в термостат. Удаление кислорода из системы является обязательным условием получения качественных металлических покрытий. В его присутствии одновременно с реакцией восстановления возможны побочные процессы, которые приводят к образованию малорастворимых аква- и гидроксополимерных продуктов переменного состава и переменных степеней окисления металла. Процесс проводили при температуре 190°C в течение 150 минут.

После окончания процесса автоклав охлаждали до комнатной температуры и вскрывали. Готовые образцы катализаторов имели серое или черное покрытие, их промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 90-100°C.

В качестве количественной характеристики состава получаемых катализаторов использовали величину ω_{mM} – расчетное (теоретическое) процентное содержание платинового металла. Ее определяли как отношение массы закладываемого в автоклав платинового металла к массе носителя:

$$\omega_{mM} = \frac{m_{\text{мисх.}}}{m_{\text{носителя}}} \cdot 100\%$$

Каталитические свойства полученных образцов в окислительных процессах исследовали на микромодульной лабораторной установке, включающей изотермический реактор проточного типа, работающий в режиме идеального вытеснения, модуль подготовки и подачи сырья и газоаналитический модуль [12, 13].

Реакционную смесь готовили смешением паров *n*-гексана с воздухом в диффузионной ячейке. В диффузионную ячейку помещали пробирку с жидким углеводородом, через ячейку в реактор подавали газ из баллона. Объемную скорость газа устанавливали с помощью ротаметров и контролировали пенным измерителем расхода. Пробирку с углеводородом взвешивали до и после эксперимента. Среднюю концентрацию углеводорода (г/м³) в реакционной смеси определяли по формуле:

$$\bar{C} = \frac{m}{\tau V_c} \cdot 10^6,$$

где *m* – масса углеводорода, израсходованного в ходе эксперимента, г; τ – продолжительность эксперимента, мин; *V_c* – объемная скорость реакционного потока, см³/мин.

Состав реакционной смеси анализировали газохроматографическим методом на хроматографе с пламенно - ионизационным детектором. Ввод пробы объемом 1 мл осуществлялся шприцем. Продукты реакции идентифицировали по величине времени удерживания.

На хроматограмме площадь (S) или высота пика (h), соответствующего данному веществу, пропорциональны его концентрации, поэтому по результатам хроматографического анализа степень превращения исходного углеводорода определяли как:

$$X = 100 - \frac{S_{\text{кон}}(h_{\text{кон}})}{S_0(h_0)} \cdot 100\%,$$

где $S_0(h_0)$ – площадь (высота) пика на хроматограмме исходной реакционной смеси; $S_{\text{кон}}(h_{\text{кон}})$ – площадь (высота) пика на хроматограмме смеси после реакции.

Исследование каталитических свойств полученных образцов в процессе окисления n -пропана проводили следующим образом. Газовую смесь пропан – воздух n -пропан = 0,05%об, в смеси азот (99,723%) + воздух (0,227%) готовили с помощью дозатора (Институт катализа СО РАН) в соотношении пропан: кислород = 1,04 : 0,04 и объемной скорости подачи смеси 250-300 мл/ мин. Для каждой температуры находили $\bar{h}_{\text{пропана}}$ в газовой смеси до и после образца. Степень превращения вычисляли по формуле (3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 и 2 приведены составы катализаторов в процессе полного окисления и данные по степени превращения n -гексана и n -пропана при температурах от 250 до 450°C, соответственно, при температурах от 300 до 500°C, на моно- и биметаллических платиновых и ренийплатиновых катализаторах на проточном реакторе (ПР).

Таблица 1

Степень превращения n -гексана в процессе полного окисления на катализаторах: Pt/нерж.сталь, Pt - Re/нерж.сталь

Table 1. The transformation degree of n -hexane in the process of full oxidation on catalysts: Pt/ stainless steel, Pt - Re/ stainless steel

Состав каталитически активной фазы, %	Степень конверсии n -C ₆ H ₁₄ при температурах, X, %				
	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
0.1 Pt	75	94.9	98.7	99.9	99.9
0.2 Pt	47.2	88.2	99.5	99.9	99.9
0.1 Pt – 0.1 Re	41.8	85.5	95.6	99.8	99.9
0.2 Pt – 0.2 Re	70.6	92.7	98.2	98.9	98.5

Данные табл. 1 показывают, что при температуре 250°C на платиновых катализаторах дос-

тигается конверсия n -гексана ~50 – 70 %, практически аналогичные результаты получены и для ренийплатиновых катализаторов. Конверсия n -гексана ~ 90% на изучаемых катализаторах достигается при 300°C и выше практически на всех системах. Так, система 0.2 Pt – 0.2 Re/нерж.сталь в изученном процессе показала в целом лучшие результаты в сравнении с 0.2 Pt/нерж.сталь и 0.1 Pt – 0.1 Re/нерж.сталь т.к. ~70 % конверсии достигается уже при 250° C, а степень конверсии более 90% при 300°C, тогда как на указанных выше катализаторах 50 и 90% конверсии достигаются при более высоких температурах. Таким образом, результаты говорят о возможности создания новых ренийплатиновых катализаторов, которые по своим каталитическим свойствам в процессах окисления углеводородов не только не уступают подобным монометаллическим платиновым, но показывают и лучшие результаты в процессе полного окисления n -гексана.

В табл. 2 приведено сравнение результатов полного окисления n -пропана на катализаторах 0.1 Pt – 0.1 Re, 0.2 Pt – 0.2 Re, 0.1 Pd – 0.1 Re, 0.2 Pd – 0.2 Re/нерж.сталь.

Таблица 2

Степень превращения n -пропана в процессе полного окисления на катализаторах Pt – Re, Pd – Re /нерж. сталь

Table 2. The transformation degree of the n -propane in the process of full oxidation on catalysts Pt – Re, Pd – Re/ stainless steel

Состав каталитически активной фазы, %	Степень конверсии n -C ₃ H ₈ при температурах, X, %				
	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
0.1 Pt – 0.1 Re	17.4	30.4	52.5	78.1	80.6
0.2 Pt – 0.2 Re	35.6	61.5	81.1	90.7	94.6
0.1 Pd – 0.1 Re	3	7	77	98	99
0.2 Pd – 0.2 Re	5	39	99	99	99

Сравнение результатов испытаний биметаллических ренийсодержащих катализаторов, полученных, как описано выше, содержащих примерно одинаковые количества активных металлов (Pt - Re, Pd- Re), показывает, что степень конверсии при температуре 350°C у образцов 0.2 Pd – 0.2 Re/нерж.сталь и 0.2 Pt – 0.2 Re/нерж.сталь достигает ~ 40 – 60 % и 90 % для системы 0.2 Pd – 0.2 Re/нерж.сталь ниже 400°C, для системы 0.2 Pt – 0.2 Re/нерж.сталь при 450°C. При температуре 350°C степень превращения n -пропана на ренийплатиновых катализаторах состава 0.2 Pt – 0.2 Re/нерж.сталь составляет 60%, таким образом они более активны в процессах окисления n -пропана по сравнению с ренийпалладиевыми образцами. Однако, ренийпалладиевые образцы

показывают лучшие результаты и более эффективны при температуре 400°C, чем ренийплатиновые, поскольку величина степени конверсии *n*-пропана на этих системах составляет 77 – 99%, тогда как на ренийплатиновых 52 – 81%.

На рисунке представлены в графическом виде типичные результаты экспериментов по изучению каталитической активности образцов биметаллических платино-, палладий- и ренийсодержащих катализаторов. На графике показана экспериментальная зависимость *X* – конверсии *n*-пропана от температуры. Здесь показан и способ определения температуры конверсии 50% и 90%.

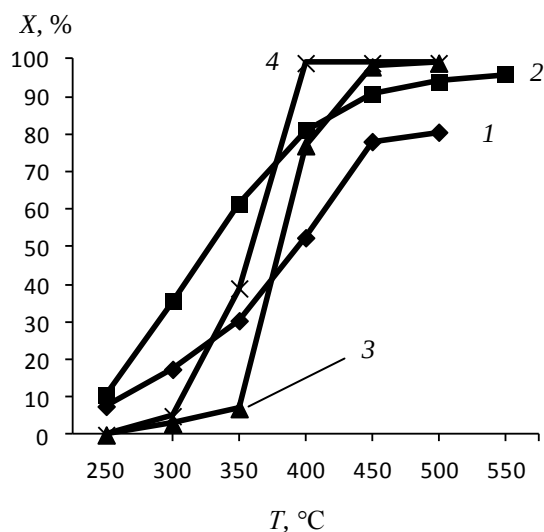


Рис. Зависимость степени превращения (*X*, %) *n*-пропана от температуры. 1 - 0.1 Pt – 0.1 Re/ нерж. сталь, 2 - 0.2 Pt – 0.2 Re/ нерж. сталь, 3 - 0.1 Pd – 0.1 Re/ нерж. сталь, 4 - 0.2 Pd – 0.2 Re/ нерж. сталь.

Fig. Dependence of transformation degree (*X*, %) of *n*-propane on the temperature. 1 - 0.1 Pt – 0.1 Re/ stainless steel, 2 - 0.2 Pt – 0.2 Re/ stainless steel, 3 - 0.1 Pd – 0.1 Re/ stainless steel, 4 - 0.2 Pd – 0.2 Re/ stainless steel

В табл. 3 сведены результаты испытаний лабораторных образцов катализаторов в виде температуры 50%, 80%, 90% степени конверсии углеводородов.

Увеличение концентрации Pt, Pd и Re (от 0.1 до 0.2%) оказывает положительное влияние на каталитическую активность окисления *n*-пропана и *n*-гексана. Исключение составляют моноплатиновые (3 и 4) образцы при конверсии *n*-гексана (175 и 255°C при 50% конверсии) – увеличение концентрации платины снижает каталитическую активность. Введение рения (7 и 8) нормализует ситуацию. Катализаторы Pd – Re по температуре 50% конверсии пропана занимают промежуточное положение между 0.2 Pt – 0.2 Re и 0.1 Pt – 0.1 Re. Полная конверсия (90%) для Pd – Re происходит при более низкой температуре, чем для Pt – Re образцов.

Сравнивая группу Pd – Re катализаторов (9, 10) с промышленными образцами гранулированных (озерненных) палладиевых катализаторов (ПК-3Ш, АПК-2) можно заключить, что оксидные композиты носителя благоприятно воздействуют на каталитическую активность полного окисления углеводородов.

Таблица 3

Температуры 50%, 80%, 90% степени конверсии *n*-пропана и *n*-гексана в условиях проточного реактора
Table 3. Temperatures of 50 %, 80 %, 90 % conversion degree of the *n*-propane and *n*-hexane at the conditions of flowing reactor

№ образца	Состав активной фазы в (%) / носитель	<i>n</i> -пропан			<i>n</i> -гексан		
		50%	80%	90%	50%	80%	90%
1	0.1 Pt/сталь	–	–	–	175	–	287
2	0.2Pt/сталь	–	–	–	255	–	310
3	0.1Pd/сталь	–	–	–	370	–	395
4	0.2Pd/сталь	–	–	–	350	–	385
5	0.1Pt – 0.1Re/сталь	455	537	559	266	302	322
6	0.2Pt – 0.2Re/сталь	329	398	446	232	271	295
7	0.1Pd – 0.1Re/сталь	380	406	420	–	–	–
8	0.2Pd – 0.2Re/сталь	360	382	390	–	–	–
9	0.095 (ПК-3Ш) Pd/Al ₂ O ₃	339	357	374	–	–	–
10	2.0 (АПК-2) Pd/Al ₂ O ₃	232	247	252	–	–	–

Полученные в работе методом автоклавного термолитиза ренийсодержащие биметаллические катализаторы эффективны в процессах окисления углеводородов. Введение рения в платино- и палладийсодержащие катализаторы увеличивает их каталитическую активность, которая сопоставима со свойствами монометаллических платиновых и палладиевых катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Funabiki M., Yamada T., Kayano K. // Catal. Today. 1991. V. 10. P. 33.
2. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия. 1991. 176 с.; Popova N.M. Catalysts of gas emissions purification of industrial productions. M.: Khimiya. 1991. 176 p. (in Russian).
3. Cordona G.W., Kosanovich M., Becker E.R. // Plat. Met. Rev. 1989. V. 33. N 2. P. 46.
4. Тупикова Е.Н., Мальчиков Г.Д. // Катализ в промышленности. 2004. № 4. С. 44; Tupikova E.N., Malchikov G.D. // Kataliz v Promyshlennosti. 2004. N 4. P. 44 (in Russian).
5. Кедров В.В., Струков Г.В., Хальзов П.И., Звягин В.Н. // Катализ в промышленности. 2004. № 4. С. 53;

6. **Кедров В.В., Strukov G.V., Hal'zov P.I., Zvyagin V.N.** // Kataliz v Promyshlennosti. 2004. N 4. P. 53 (in Russian)
7. **Денисов А.А., Шамрай А.А.** // Катализ в промышленности. 2004. № 4. С. 60;
Denisov A.A., Shamrai A.A. // Kataliz v Promyshlennosti. 2004. N 4. P. 60 (in Russian).
8. **Курзина И. А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. Вып. 5. С. 67-71;
Kurzina I.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 12. P. 67-71 (in Russian).
9. **Ильин А.А., Ильин А.П., Курочкин В.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология 2010. Т. 53. Вып. 5 С. 90-93;
Ilyin A.A., Ilyin A.P., Kurochkin V.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 90-93 (in Russian).
10. **Бычек Е.А., Гребнев В.В., Заражевский В.И., Морозов А.Б., Мальчиков Г.Д.** // Катализ в промышленности. 2008. № 4. С. 26;
Bychek E.A., Grebnev V.V., Zarazhevskiy V.I., Morozov A.B., Malchikov G.D. // Katalis v Promyshlennosti. 2008. N 4. P. 26 (in Russian).
11. **Бельий А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е.** // Рос. хим.ж. 2007. Т. LI. № 4. С.38;
Belyiy A.S., Smolikov M.D., Kir'yanov D.I., Udras I.E. // Ross. Khim. Zhurn. 2007. V. LI. N 4. P.38 (in Russian).
12. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справочник / Под. ред. И.И. Черняева. М.: Наука. 1964. С. 325;
Synthesis of platinum group metals complex compounds. Handbook. Ed. I.I. Chernyaev. M.: Nauka. 1964. 325 p. (in Russian).
13. **Гребнев В.В., Мальчиков Г.Д., Голубев О.Н., Фесик Е.В., Тупикова Е.Н.** Пат. РФ № 2307709. 2007;
Grebnev V.V., Malchikov G.D., Golubev O.N., Fesik E.V., Tupikova E.N. RF Pat. N 2307709. 2007 (in Russian).
14. **Гребнев В.В., Мальчиков Г.Д., Фесик Е.В., Заражевский В.И., Голубев О.Н.** Пат. РФ № 2378049. 2010;
Grebnev V.V., Malchikov G.D., Fesik E.V., Zarazhevskiy V.I., Golubev O.N. RF Pat. N 2378049. 2010 (in Russian).

Кафедра нанотехнологий СГАУ,
кафедра химии Института фундаментальных наук СФУ

УДК 677.027.524.111.1

А.С. Захарченко, А.А. Алешина, О.В. Козлова

СВОЙСТВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОТДЕЛКЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Рассмотрены свойства полимеров, используемых при модификации текстильных материалов и определяющих новые качественные показатели обработанных тканей. Проведено сравнение выпускаемых в России полимерных препаратов по их пригодности к использованию в отделке текстиля. Показаны основные принципы выбора полимеров-модификаторов для различных видов заключительной отделки текстильных материалов.

Ключевые слова: полимер, акрилат, деформация, эластичность, пленкообразование

Технические характеристики текстильных материалов во многом определяются физико-механическими свойствами пленкообразующих полимеров, используемых в качестве отделочных препаратов. В связи с этим представляет интерес изучение свойств пленок, отлитых из водных дисперсий полимеров – начальный и секущий модули эластичности, закономерности изменения механических свойств от температуры (термомеханические свойства), твердость. Результаты этих исследований дадут возможность не только сравнить свойства известных полимеров, но и спрогнозировать

свойства и структуру новых полимерных препаратов, используемых при отделке текстильных материалов.

Эластические и прочностные свойства полимеров наиболее легко рассматриваются на диаграмме напряжение–деформация, описывающей поведение однородного образца с постоянным поперечным сечением в условиях одноосного растяжения [1, 3, 8-10].

На рис. 1 представлены кривые напряжение – деформация.

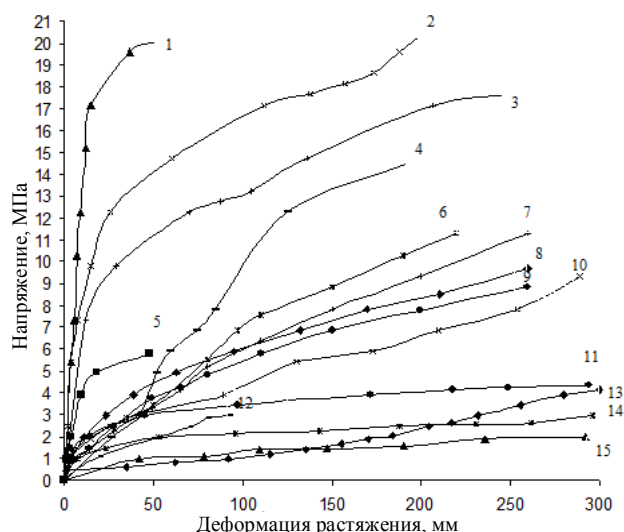


Рис. 1. Зависимость напряжение – деформация пленок дисперсий связующих препаратов отечественного производства (обозначения на графике соответствуют полимерам приведенным в табл. 1)

Fig. 1. Dependence of pressure vs deformation of dispersion films of binding preparations of Russian production (notations on the diagramme correspond to polymers given in Tab. 1)

По мнению некоторых исследователей [4-6, 11, 12] механическое поведение полимеров объясняется следующим образом: в «сшитых» химическими связями полимерах на сетку этих связей накладывается флуктуационная сетка физических связей, характеризующаяся меньшей энергией. В первый момент деформации внутреннее сопротивление системы определяется общим числом связей и напряжение резко возрастает. Деформация имеет преимущественно упругий характер. По мере дальнейшего деформирования узлы флуктуационной сетки распадаются; при этом макромолекулы легко изменяют конформацию, ориентируясь в направлении действия силы, и напряжение изменяется незначительно. Но ориентация, в свою очередь, приводит к росту числа узлов, образующихся между ориентированными макромолекулами, и, следовательно, к росту напряжения, темп которого зависит от плотности физических сшивок, образующихся в условиях ориентации. Повышение полярности и молекулярной массы полимера обуславливает большие значения напряжения при той же деформации из-за большей плотности физических узлов.

По характеру полученных зависимостей, схематично представленных на рис. 2, исследуемые пленки, отлитые из полимерных дисперсий, можно подразделить на три группы.

К полимерам первой группы относятся препараты 11, 12, 13, 14, 15, способные образовывать мягкую, эластичную пленку, т.к. в данном случае при некоторой небольшой величине на-

пряжений (от 0,2 до 2,7 МПа) развивается постоянная пластическая деформация.

Ко второй группе полимеров относятся препараты 4, 5, 8. Эти препараты являются более

Таблица 1

Исследуемые препараты
Table 1. Polymers under study

№	Препарат	Химическая природа (по каталогу производителя)
1	Carboset CR-763 (Lubrizol)	Стирол-акриловый сополимер
2	Superprint 101 (Brookline)	акрилат-акрилонитрил-бутадиеновый сополимер
3	Тубифаст AF, BFN (СНТ)	акрилат-акрилонитрил-бутадиеновый сополимер
4	Alcoprint PB-NC (Ciba)	водная дисперсия на основе акрилата-акрилонитрила
5	Helizarin Binder ET (BASF)	водная дисперсия сополимера на базе эфира акриловой кислоты
6	Акремос 703 (ООО «Оргстекло»)	термореактивный сополимер стирола и акриловых мономеров
7	Акремос 601 (ООО «Оргстекло»)	сополимер эфиров акриловых и метакриловых кислот
8	Лакротен Э-72 (ООО «Оргхимпром»)	водная дисперсия самоструктурирующегося акрилового сополимера
9	Акремос 101 (ООО «Оргстекло»)	сополимер стирола и акриловых мономеров
10	Акремос 805 (ООО «Оргстекло»)	термореактивный сополимер (мет)акриловых мономеров
11	Лакротен Э-62 (ООО «Оргхимпром»)	дисперсия самоструктурирующегося сополимера эфиров акриловой и метакриловой кислот и винилацетата
12	Эмульсия МБМ-5С (ООО «Оргстекло»)	сополимер (мет)акриловых мономеров
13	Эмульсия МБМ – 3 (ООО «Оргстекло»)	сополимер эфиров акриловой и метакриловой кислот
14	Лакротен Э-67 (ООО «Оргхимпром»)	водная стирол-акриловая дисперсия, содержащая акрилонитрил
15	Рузин 33 (ООО «СВАН»)	водная дисперсия сополимеров (мет)акриловых кислот
16	Рузин 16 (ООО «СВАН»)	водная дисперсия сополимеров эфиров (мет)акриловых кислот
17	Лакротен Э-61 (ООО «Оргхимпром»)	водная дисперсия акрилового сополимера
18	Ларус 33 (ООО «СВАН»)	эмульсия сополимеров стирола и эфиров акриловой кислоты
19	Ларус 32 (ООО «СВАН»)	сополимерная эмульсия на основе стирола и эфиров акриловой кислоты, модифицированная акрилонитрилом

жесткими полимерами по сравнению с препаратами первой группы. Кроме этого, в рассматриваемом случае при критической величине деформации также развивается пластическая деформация, то есть такие полимеры достаточно пластичны и величина напряжения для них колеблется от 2,7 до 8,5 МПа.



Рис. 2. Деформационные кривые, соответствующие характеру поведения высокоэластичных (1), среднеэластичных (2) и твердых (3) полимеров

Fig. 2. The deformation curves corresponding to the behavior of highly elastic (1), medium-elastic (2) and solid (3) polymers

К третьей группе полимеров относятся препараты 1, 2, 3, у которых зависимость напряжения от деформации является практически прямой (от 0,2 до 16 МПа). Это означает, что эти полимеры являются более жесткими и хрупкими в сравнении с полимерами первых групп.

Пленки полимеров, отлитые из дисперсий импортных связующих (кр. 6, 7, 9, 10), характеризуются свойствами препаратов второй группы полимеров.

Полученные результаты свидетельствуют, что отечественные акриловые полимеры достаточно эластичны, поэтому, безусловно, представляют значительный интерес для дальнейшего изучения.

Как известно [1-3], свойства полимеров определяются гибкостью макромолекулы, надмолекулярной структурой полимера, фазовым и релаксационным состоянием полимера. Зависимость деформации от температуры позволяет оценить переход полимера из стеклообразного в высокоэластичное, а затем в вязкотекучее состояние, и определить температуру стеклования и текучести. Чем более гибкой является макромолекула, тем меньше взаимодействие в узлах флуктуационной сетки, тем до более низкой температуры полимер остается эластичным.

Вид анализируемых термомеханических кривых (рис. 3) присущ высокоэластическому состоянию полимеров, что подтверждается данными о температуре стеклования (для большинства препаратов температура стеклования менее 20°C).

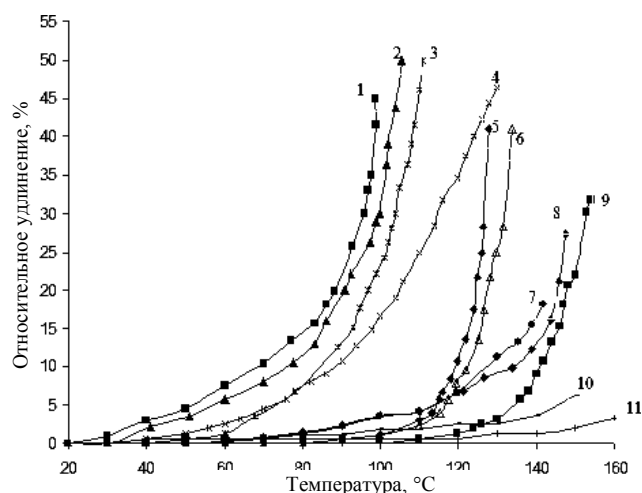


Рис. 3. Зависимость температуры от относительного удлинения пленок акриловых дисперсий отечественного производства (обозначения на графике соответствуют полимерам, приведенным в табл. 1)

Fig. 3. Dependence of temperature on relative lengthening of films (notations on diagramme correspond to polymer given in Tab. 1)

В высокоэластическом состоянии происходит интенсивное тепловое движение отдельных звеньев, сегментов и групп атомов, однако движение макромолекул как отдельных кинетических единиц невозможно. Полимеры в таком состоянии обладают уникальными механическими свойствами. Они способны испытывать очень большие обратимые деформации, достигающие нескольких сотен процентов. Сущность этого явления заключается в изменении конформации (“разворачивании”) свернутых гибких цепей под влиянием приложенного напряжения и в их возвращении (“сворачивании”) к исходной конформации после снятия нагрузки под действием внутримолекулярного теплового движения [1, 4- 6, 13-15].

Анализируя характер термомеханических кривых (рис. 3) можно отметить, что все исследуемые полимеры подразделяются на две четкие группы, которые отличаются характером деформации растяжения при изменении температуры среды.

При исследовании хода кривых можно отметить, что макромолекулы полимеров 1 - 6 достаточно подвижны. Однако назвать такие полимеры сетчатыми нельзя, поскольку, как известно [1, 5], сетчатые полимеры не могут переходить в вязкотекучее состояние.

Пленки, отлитые из препаратов 7 - 11, являются более жесткими, чем пленки, отлитые из вышеуказанных полимеров. Они сохраняют свою пластичность до достаточно высоких температур и обладают большей молекулярной массой. Как видно из рис. 3, отрезок участка кривой в высокоэластическом состоянии не переходит в фазу вязкотекучего, что обусловлено большей гибкостью

макромолекул, большим количеством связей и наличием пространственной сетчатой структуры.

В табл. 2 сведены физико-механические свойства пленок из изученных полимеров. Различие свойств обусловлено, очевидно, наличием специфической физической структуры сополимеров и многообразия функциональных групп. Возникновение такой структуры может быть связано с протеканием процесса образования макромолекул вблизи границы раздела полярной и неполярной фаз, что может приводить к выходу звеньев гидрофильного сополимера на поверхность латексной частицы и, таким образом, к локализации их в определенных участках сополимера. Если функциональные группы способны к взаимодействию, такая локализация увеличивает эти эффекты [7].

Таблица 2

Физико-механические свойства пленок, отлитых из дисперсий полимеров, и характеристика модифицированных тканей

Table 2. Physical-mechanical properties of films received from polymer dispersions and parameter of modified fabrics

Препарат	$T_g, ^\circ\text{C}$		$E, \text{кГ/см}^2$	$\delta, \text{МПа}$	$\varepsilon, \text{кГ/см}^2$	$H, \text{отн. ед.}$	Характеристика ткани	
	T_g	T_b					$G, \text{отн. ед.}$	k/s
Лакротен Э-72	- 28	+ 79	0,3	1,96	0,07	0,08	0,81	6,5
МБМ-3	- 12	+ 83	0,2	2,94	0,10	0,08	0,89	7,7
Акремос 601	- 7	+ 92	0,2	4,12	0,15	0,04	0,83	6,4
Акремос 101	- 2	+ 97	0,7	2,94	0,33	0,29	0,95	4,0
Акремос 805	+ 3	+ 102	2	4,31	0,14	0,06	0,84	3,6
Акремос 703	+ 4	+ 116	2	9,71	0,37	0,1	0,95	6,0
МБМ-5с	+ 6	+ 110	4	5,78	0,20	0,03	0,85	8,1
Лакротен Э-61	+ 12	+ 127	5	14,71	0,88	0,19	0,98	6,7
Рузин 16	+ 16	+ 131	7	17,65	1,07	0,23	0,94	7,1
Ларус 32	+ 29	+ 130	12	20,59	1,15	0,28	0,91	6,0
Ларус 33	+ 31	+ 146	15	20,11	4,00	0,34	0,89	6,6

Из данных таблицы видно, что с увеличением температуры стеклования (T_g) полимеров увеличиваются модули упругости (E), а также предельная прочность (δ) и секущий модуль (ε) пленок полимерных дисперсий, что говорит об образовании межмолекулярных водородных связей между ориентированными функциональными группами макромолекул, приводящее к увеличению плотности их упаковки.

Так, например, наличие в структуре полимеров таких составляющих, как акрилонитрил и

стирол (Ларус 32 и Ларус 33), приводит к повышению прочности полимера, его упругости и температуры стеклования и текучести. В целом, можно видеть, что, несмотря на схожесть составов большинства изучаемых препаратов, свойства их отличны и обусловлены различием количественного соотношения мономеров в структуре сополимеров и условиями проведения процессов полимеризации.

Важными свойствами модифицированных полимерами тканей являются их гриф, наполненность [16]. Поэтому возникла необходимость оценить взаимосвязь изученных физико-механических свойств исследуемых полимеров с техническими результатами отделки текстильных материалов.

Нами проведена сравнительная оценка твердости пленок (H), отлитых на стекле из индивидуальных препаратов, и грифа тканей (G), модифицированных этими полимерами. Твердость является объемно-поверхностной характеристикой полимера, зависящей от агрегатного и фазового его состояния, а также от гибкости макромолекулярной цепи, характера надмолекулярных структур, частоты сетки [5, 10, 12, 13].

Наиболее твердыми являются такие полимеры, как Акремос-101, Рузин-16, Ларус-32 и Ларус-33, а наиболее мягкими – Лакротен Э-72, МБМ-3, Акремос 601, Акремос 805, МБМ-5с. При этом отмечена полная корреляция свойств пленок с данными по жесткости модифицированных этими полимерами тканей.

Таким образом, такие показатели, как твердость пленки, температура стеклования, текучести, предельное напряжение пленок в комплексе могут служить критериями целенаправленного выбора пленкообразующих полимеров для применения их при модификации текстильных материалов различного функционального назначения.

Полученные закономерности легли в основу при создании технологий колорирования пигментами [17] и заключительной отделки хлопчатобумажных тканей бытового назначения: препараты Ларус-33 и Рузин-16 могут использоваться в заключительной отделке при сообщении свойств воздухопроницаемости (тканям тиковой подгруппы), противоусадочности, наполненности, добротности (тканям бязевой группы).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Цветков В.Н.** Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука. 1986. 380 с.;
Tsvetkov V.N. Hardly chain polymeric molecules. L.: Nauka. 1986. p. 380 (in Russian).
2. **Рудковская Г.Д., Шабелье Б.М., Барановская И.А.** // ВМС. 1989. Т. (А) 31. С. 133 – 139;

- Rudkovskaya G.D., Shabsel'e B.M., Baranovskaya I.A. // VMS. 1989. V. (A) 31. P. 133 – 139 (in Russian).
3. Санчес И. Полимерные смеси. М.: Мир. 1981. Т. 1. 145 с.; Sanches I. Polymer mixtures. M.: Mir. 1981. V. 1. 145 p. (in Russian).
4. Елисеева В. И. Полимеризационные пленкообразователи. М.: Химия. 1971. 214 с.; Eliseeva V.I. Film-forming substances for polymerization. M: Khimiya. 1971. 214 p. (in Russian).
5. Потапочкина И.И. // Полиуретановые технологии. 2007. № 1 (8). С. 24-26; Potapochkina I.I. // Polyuretanovye tekhnologii. 2007. N 1 (8). P. 24-26 (in Russian).
6. Головкин П. В., Короткова Н.П., Потапочкина И.И. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2008. № 6. С. 26-28; Golovkin P.V., Korotkov N.P., Potapochkina I.I. // Lakokrasoch. Materialy i ikh primenenie. 2008. N 6. P. 26-28 (in Russian).
7. Melchior M., Sonntag M. // Progress in Org. Coat. 2000. V. 40. P. 99.
8. Готлиб Ю. Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия. 1986. С. 272; Gotlib Yu.Ya., Darinskiy A.A., Svetlov Yu.E. Physical kinetics of macromolecules. L.: Khimiya. 1986. P. 272 (in Russian).
9. Носов М.П., Смирнова В.Н., Тарасенко Н.К. // Хим. волокна. 1988. № 6. С. 38 – 42; Nosov M.P., Smirnova V.N., Tarasenko N.K. // Khim. Volokna. 1988. N 6. P. 38 – 42 (in Russian).
10. Cheng Yang-Tse, Cheng Che-Min // Appl. Phys. Lett. 1998. V.73. N 5. P. 614–616
11. Muroi S. // High Polymers. 1968. V.17. N 5. P. 371-382.
12. Ребиндер П.А. Избранные труды. Физико-химическая механика. М.: Наука. 1979. С. 382; Rebinder P.A. The selected transactions. Physical-chemical mechanics. M: Nauka. 1979. P. 382 (in Russian).
13. Шермана Ф. Эмульсии. Л.: Химия. 1972. С. 448; Sherman F. Emulsions. L.: Khimiya. 1972. P. 448 (in Russian).
14. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Туловская З.Д. // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 6. С. 725; Izmaiylava V.N., Yampolskaya G.P., Tulovskaya Z.D. // Kolloidn. Zhurn. 2000. V. 62. N 6. P. 725 (in Russian).
15. Princen H.M., Kiss A.D. // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 128. N 3. P. 176
16. Меленчук Е.В., Козлова О.В., Алешина А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып.1. С. 13-20; Melenchuk E.V., Kozlova O.V., Aleshina A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 13-20 (in Russian).
17. Алешина А.А. Козлова О.В., Мельников Б.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 3-8;
18. Aleshina A.A., Kozlova O.V., Melnikov B.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 6. P. 3-8 (in Russian).

УДК 677.042.72:577.15

С.В. Алеева, С.А. Кокшаров

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПИСАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КАПИЛЛЯРНОСТИ ЛЬНЯНОЙ ТКАНИ В УСЛОВИЯХ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ОБРАБОТКИ

(Институт химии растворов РАН)
e-mail: sva@isc-ras.ru

Обоснована необходимость комплексного применения амило- и пектолитических ферментов при биоподготовке льняных тканей перед отбеливанием. Получена закономерность, отражающая влияние удаления крахмала, масложировых компонентов шлихты, полиуронидных соединений на достигаемый уровень капиллярности ткани и наличие кооперативности в действии эндогенных деполимераз амилазного и пектиназного комплексов. Синергизм обусловлен устранением стерических препятствий для воздействия биокатализаторов на соответствующие субстратные полимеры, которые возникают в результате проникновения крахмала в структуру связывающих веществ льняных комплексов на стадии шлихтования пряжи.

Ключевые слова: льняная ткань, биокатализируемая деструкция полимеров, активность ферментов, капиллярность, регрессионный анализ

Для качественной подготовки тканых льняных полотен необходимо обеспечить комплексное удаление как естественных спутников целлюлозы, так и искусственно наносимых при-

месей, в том числе компонентов шлихтующей композиции. При этом эффективность извлечения крахмальной шлихты определяется, прежде всего, степенью расщепления разветвленных полимеров

амилопектина, содержание которого в крахмале составляет 70...79 %.

Известно [1,2], что гидролиз α -1,6-глюкозидной связи в макромолекулах амилопектина ускоряется деветвящими (*debranching*) ферментами. В частности, эффективным белковым катализатором процесса является изоамилаза, которая в сравнении с другими представителями этой группы энзимов обеспечивает наиболее существенные изменения вязкости и редуцирующей способности крахмальных композиций, что широко используется в технологиях крахмалопаточного производства. Однако применение деветвящих деполимераз в полунепрерывных способах расшлихтовки льняных тканей с длительным вылеживанием мокроотжатого полотна недопустимо, поскольку образующиеся в результате их действия малоразветвленные декстрины мигрируют из межволоконных пространств нити в структуру комплексных волокон, что затрудняет их извлечение и не позволяет добиться высокого уровня расшлихтовки тканей [3]. Избежать подобных эффектов при подготовке тканей можно, используя композиции ферментов α -амилазы и γ -амилазы. Последний, обладая уникальной способностью осуществлять гидролиз как α -1,4-, так и α -1,6-глюкозидных связей, катализирует начальные акты деветвления в вершинной части гроздеподобной макромолекулы амилопектина, расщепляя его на крупные, сильно разветвленные декстрины, не мигрирующие вглубь волокна [3].

Вместе с тем нежелательное проникновение крахмального гидрогеля в структуру комплексных волокон происходит еще на стадии шлихтования пряжи [4]. Методом оценки долевого распределения крахмала в нитях основы экспериментально установлено [5], что содержание полимеров шлихтующей композиции, дислоцированных внутри льняных комплексов, в зависимости от способа ее приготовления и усилия в жале валов шлихтовального оборудования может достигать 20...25 %. Логично предположить, что полимеры крахмала, проникающие в межклеточные связующие вещества волокнистого материала, создают стерические препятствия для ферментативного расщепления полиуронидных соединений, являющихся клеящей основой соединительных тканей. В частности проблема низкой эффективности извлечения примесей и, как следствие, недостаточного достижения смачиваемости текстильных материалов отмечена в работе [6] при реализации технологии биоподготовки хлопчатобумажных тканей, включающей раздельное последовательное воздействие амилолитического и пектолитического препаратов.

Цель настоящих исследований заключалась в изучении эффективности ферментативных методов подготовки льняных волокнистых материалов для достижения необходимого уровня их капиллярности. Оценка проведена в условиях модельного эксперимента, предусматривающего биообработку анализируемых образцов льняной ткани арт.778-3Э с разделением стадий ее расшлихтовки и мацерационного расщепления полиуронидов препаратами амило- и пектолитического действия, а также при совместном извлечении примесей с применением смесовых композиций. Биопрепараты с варьируемым соотношением компонентов амилазного и пектиназного мультиэнзимных комплексов получены препаратией гомогенных ферментов фирмы ICN.

Анализ каталитических свойств амилолитических препаратов проводили в соответствии с методиками ГОСТ 20264.4-89 для определения активностей эндогенных ферментов ($A_{\text{эндо}}$), разрушающих макромолекулы на внутренних участках полимерной цепи с образованием олигомеров, и экзогенных ферментов ($A_{\text{экзо}}$), воздействующих на концевые участки цепей с отщеплением низкомолекулярных продуктов. Каталитическую способность пектолитического комплекса ферментов в смесовых препаратах оценивали по рекомендациям [7] с дифференциацией по показателям пектинэстеразной (ПЭ), эндополигалактуроназной (ПГэндо) и экзогенной (ПГэкзо) активностей.

Таблица 1

Влияние состава амилазно-пектиназной композиции на достигаемый уровень капиллярности (К) льняной ткани после биообработки

Table. 1. The composition influence of amylase and pectinase composition on reached level of capillarity (K) of a linen fabric after bioprocessing

№	Активность ферментов, ед./мл					ΔC_K , %	$\Delta П$, %	K_{30} , мм
	$A_{\text{эндо}}$	$A_{\text{экзо}}$	ПЭ	ПГэндо	ПГэкзо			
1	контрольная обработка					20	7	17,5
2	850	90	0	0	0	65	—	30,0
3	920	60	0	0	0	70	—	30,5
3*			0,4*	4*	0,4*		23*	40,0*
3**			1,5*	10*	0,5*		26*	60,0*
4	108	529	0,4	4	0,4	55	43	41,0
5	108	529	1	10	0,5	57	51	57,0
6	450	325	1	10	0,5	69	59	69,5
7	850	90	0,4	10	0,5	83	63	78,0
8	850	90	1,5	7	0,4	87	68	81,0
9	920	60	1,5	10	0,5	97	83	92,0

Примечание: звездочками отмечены результаты для двухстадийной обработки амило- и пектолитическими препаратами
Note: Results for two step processing with amylase and pectinase denote by asterisks

Биообработку осуществляли путем пропитки растворами ферментов при температуре

40°C и pH 6,5 и изотермической выдержки мокротной ткани в течение 1 ч. Для извлечения продуктов гидролиза полиуглеводов образцы промывали в растворе ПАВ с концентрацией 0,5 г/л при 80°C, а затем в холодной воде. Качество обработки оценивали по показателям степени расщипки нитей основы льняного полотна (ΔC_K , %), определяемой по методу [7], и эффективности удаления полиуронидов (ΔP , %) [8]. Оценку гидрофильности материала проводили по высоте подъема влаги по полоске ткани, вырезанной в направлении нитей основы, при продолжительности эксперимента 30 мин (K_{30}). В качестве базы сравнения приведен результат контрольной обработки суровой льняной ткани в дистиллированной воде с последующей высокотемпературной промывкой по вышеуказанному режиму. Результаты представлены в табл. 1.

Сравнительный анализ эффективности удаления полимерных примесей при последовательном воздействии мультиэнзимных комплексов амилаз и пектиназ (варианты 2, 3-3** в табл. 1) подтвердил, что раздельное удаление крахмальной шпихты и пектиновых веществ из льняного тканого полотна малоэффективно для повышения смачиваемости волокнистого материала. В частности, удаление крахмальной шпихты с поверхности и из межволоконных пространств нитей, достигаемое под действием высокоактивных амилазных препаратов, в совокупности с экстракцией масложировых ее компонентов в ходе промывки повышают гидрофильные свойства ткани лишь на $\frac{1}{3}$ от требуемого уровня капиллярности (K_{30} не менее 80 мм). Последующее воздействие пектолитическими препаратами, несмотря на высокие показатели активности ферментов в варианте 3**, обеспечивает низкую эффективность расщепления пектиновых примесей в нитях основы, не превышающую 26 %, в то время как на неошлихтованных нитях утка мацерация связующих веществ протекает достаточно полно ($\Delta P=85\%$). Как следствие, брутто-эффект поэтапного извлечения из нитей основы крахмала и замасливателей шпихтующей композиции и полиуронидной основы клеящих веществ волокна, проявляющийся в изменении показателя K_{30} , на 25 % ниже нормативного значения.

Справедливость предположения о формировании гибридной фракции полиуглеводов в результате проникновения шпихты в структуру льняных комплексов подтверждается данными использования амилазно-пектиназной композиции. Нетрудно видеть, что при одинаковых значениях активности биокатализаторов однованный способ реализации технологии (вар. 9) обеспечи-

вает увеличение показателей ΔC_K , ΔP и K_{30} соответственно в 1,4; 3,2 и 1,5 раза относительно соответствующих значений для варианта 3**. При этом в серии экспериментов (варианты 4-9) прирост показателя гидрофильности ткани пропорционален увеличению активности ферментов каждой субстратной группы.

Целесообразность совместного применения амила- и пектолитических ферментов при подготовке льняных тканей отмечается в ряде технологических разработок, в частности в работах [9,10]. Однако имеющиеся сведения не вскрывают специфику действия композиции биокатализаторов и взаимосвязь между каталитическими свойствами ферментов и достигаемыми эффектами обработки, что имеет важное значение для регулирования процессами и прогнозирования их результатов.

Математическая обработка данных табл. 1 позволяет дифференцированно оценить влияние ферментативного удаления крахмальной шпихты и пектиновых веществ, а также десорбции масложировых примесей с помощью моющих веществ. Описание зависимости проведено методом регрессионного анализа с учетом установленных ранее [7, 11] закономерностей эффективности ($\Delta \mathcal{E}$) ферментативного расщепления полимеров крахмальной шпихты или пектиновых веществ при воздействии соответственно амилаолитического и пектиназного мультиэнзимных комплексов, которые в общем виде можно представить зависимостью (1):

$$\Delta \mathcal{E} = a + bA_{\phi 1} + cA_{\phi 2} + d \frac{A_{\phi 1}A_{\phi 2}}{A_{\phi 1} + A_{\phi 2}}. \quad (1)$$

Последний член в выражении отражает синергизм в действии эндо- ($A_{\phi 1}$) и экзогенных ($A_{\phi 2}$) деполимераз. В случае описания биокатализируемого расщепления полиуронидов в уравнение (1) вводится дополнительный член, отражающий участие фермента пектинэстеразы, обеспечивающего расщепление эфирной связи в метоксилированных звеньях полимера.

С достаточно высоким коэффициентом корреляции ($r = 0,9983$) результаты изменения капиллярности ошлихтованных нитей основы льняной ткани в ходе комбинированного воздействия композиции препаратов гидролаз описаны с помощью уравнения:

$$K = 17,5 + \left[0,0121A_{\text{эндо}} + 0,0065A_{\text{экзо}} + 0,0270 \frac{A_{\text{эндо}}A_{\text{экзо}}}{A_{\text{эндо}} + A_{\text{экзо}}} \right] + 9,5428 \cdot P\mathcal{E} + \\ + 0,9946 P\Gamma_{\text{эндо}} + 0,9401 P\Gamma_{\text{экзо}} + 3,8125 \frac{P\Gamma_{\text{эндо}}P\Gamma_{\text{экзо}}}{P\Gamma_{\text{эндо}} + P\Gamma_{\text{экзо}}} + 0,3489 \sqrt{A_{\text{эндо}}P\Gamma_{\text{эндо}}}, \quad (2)$$

Выбранная форма зависимости удовлетворяет требованию единства размерности слагаемых

в правой части уравнения. Получаемая при этом размерность активности ферментов (ед./мл) отражает каталитическую способность технологического раствора в расщеплении полиуглеводных примесных соединений, предопределяющем повышение гидрофильных свойств льняной ткани. Первый (свободный) член обобщенного уравнения (2) характеризует влияние удаления масложировых компонентов шлихты в процессе горячей промывки. Группа слагаемых в первых скобках отражает вклад действия амилаз на полимеры крахмальной шлихты, дислоцированной на поверхности нити и в межволоконных ее пространствах. Для описания деструкции полимерных примесей в структуре льняных комплексов волокнистого материала потребовалось дополнительно к характеристике каталитической способности пектолитических ферментов (группа слагаемых во вторых скобках) ввести член, отражающий совместное воздействие амила- и пектолитических ферментов на гибридную фракцию полиуглеводов. При этом результаты раздельной обработки ферментными препаратами по вариантам 3–3** корректно описываются зависимостью (2) без введения последнего члена уравнения: расчетные значения K_{30} составляют (мм): вар.3 - 30,6; вар.3* - 39,9; вар.3** - 60,1.

Таблица 2

Анализ составляющих изменения капиллярности льняной ткани в исследуемых вариантах биообработки

Table. 2. The analysis of components of capillarity change of linen fabric for variants under study of bio-processing

№	Долевой вклад в изменение капиллярности ткани (ΔK , %) процессов			
	эмульгирования масложировых веществ (промывка)	деструкции полимеров		
		шлихты	пектинов	шлихты и пектинов
1	100	0	0	0
2	58,1	41,9	0	0
3	57,6	42,4	0	0
3*	42,5	32,5	23,7	0
3**	28,3	21,7	49,2	0
4	42,0	17,6	23,0	17,4
5	30,2	12,8	37,0	20,0
6	25,2	18,4	22,4	34,0
7	22,4	16,7	25,9	35,0
8	21,6	16,2	28,6	33,6
9	19,3	14,4	28,8	37,5

Примечание: номер применяемой полиферментной композиции соответствует табл. 1

Note: number of applied polyfermental composition corresponds to Table 1

Дифференцированный анализ вклада компонентов экспериментальных полиферментных композиций по уравнению (2) позволил прояснить тенденции их влияния на изменение капиллярности ткани. Полученные результаты сведены в табл. 2. Неизменная по абсолютной величине составляющая жировых примесей и замасливателей, удаляемых при промывке, в относительном выражении снижается с 58 до 19 % по мере повышения активности ферментов и эффективности удаления полиуглеводных соединений. Это сопровождается симбатным увеличением вклада слагаемых уравнения (2) в первых и вторых скобках, отражающих соответственно интенсивность индивидуального извлечения гидрофобизирующих примесей крахмальной шлихты и полиуронидов.

Вместе с тем определяющую роль в обеспечении гидрофильности ткани имеет совместное действие амила- и пектолитических ферментов на смешанную фракцию полимеров. Доля кооперативной составляющей в повышении капиллярности текстильного материала для вариантов обработки 7, 9 с максимальными показателями активности ферментов достигает около 40 %.

Таким образом, в ходе эксперимента выявлена специфика удаления загрязнений крахмальной шлихты и пектиновых примесей льняного волокна при биохимической подготовке льняных тканей с использованием амилазных и пектиназных препаратов, а также их полиферментных композиций. Разработана математическая модель изменения капиллярности льняного полотна, которая позволяет дифференцировать вклад индивидуального влияния амила- и пектолитических ферментов и совместного их действия для обеспечения комплексного разрушения гибридной фракции полимеров шлихтующей композиции и клеящего вещества в структуре льняных комплексов, а также определить предпочтительные уровни активности компонентов полиферментных систем для повышения технологической эффективности процесса биомодифицирования льняных текстильных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dauville'e D., Leveque L.E., Hays B.A. // Plant Science. 2000. V.157. P. 145-156
2. Allen J.D., Thoma J.A. // Biochem. J. 1976. V.159. N 1. P. 105-120
3. Алеева С.В., Кокшаров С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 85-89; Aleeva S.V., Koksharov S.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 12. P. 85-89 (in Russian).
4. Алеева С.В., Кокшаров С.А. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2009. № 2. (313). С. 42-45;

5. **Алеева С.В., Кокшаров С.А.** // Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Techn. Text. Prom. 2009. N 2. (313). P. 42-45 (in Russian).
6. **Барышева Н.В.** Разработка основ ферментативной технологии отварки хлопчатобумажных тканей. Дис. ... к.т.н. РОСЗИТЛП. 2006. 180 с.;
Barysheva N.V. Development of bases for enzymatic scouring technology of cotton fabric. Candidate dissertation for technical science. M.: ROSZITLP. 2006. 180 p. (in Russian).
7. **Алеева С.В., Кокшаров С.А.** Метрологический контроль качества ферментных препаратов на текстильном предприятии. Иваново: ИГТА. 2004. 48 с.;
Aleeva S.V., Koksharov S.A. Metrological control of quality of enzymatic preparations on textile plant. Ivanovo: IGTA. 2004. 48 p. (in Russian).
8. Отделка хлопчатобумажных тканей / Под ред. Б.Н. Мельникова. М.: Легпромбытиздат. 1991. 432 с.;
Finishing of cotton fabrics. Ed. B.N. Melnikov. M.: Legprombytizdat. 1991. 432 p. (in Russian).
9. **Козлова О.В., Борисова О.А., Чешкова А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 9. С. 16-23;
Kozlova O.V., Borisova O.A., Cheshkova A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 9. P. 16-23 (in Russian).
10. **Чешкова А.В., Борисова О.А.** // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2009. № 6 (321). С. 69-72;
Cheshkova A.V., Borisova O.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tehn. Textil. Prom. 2009. N 6 (321). P. 69-72 (in Russian).
11. **Алеева С.В., Сибирев А.Л., Кокшаров С.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 4. С. 77-81;
Aleeva S.V., Sibirev A.L., Koksharov S.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 4. P. 77-81 (in Russian).

УДК 001.895: 303.732.4: 658.012.1: 661.1: 691.175

А.М. Бессарабов, А.В. Квасюк, А.А. Чижук, Г.Е. Заиков

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ИННОВАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ И ПЛАСТМАСС (1995-2009 гг.)

(ФГУП «ИРЕА», Институт биохимической физики РАН)

e-mail: bessarabov@irea.org.ru, chembio@sky.chph.ras.ru

Проведен системный анализ удельного веса инновационных ресурсов промышленности полимеров и пластмасс в экономике России. Проанализированы основные индикаторы инновационной деятельности ведущих предприятий промышленности полимеров и пластмасс за 1995-2009 гг. в важнейших информационных сечениях.

Ключевые слова: системный анализ, инновационные ресурсы, математическое моделирование, промышленность полимеров и пластмасс

ВВЕДЕНИЕ

Промышленность полимеров и пластмасс является одной из ведущих отраслей химического комплекса России, выпускающей очень важную для экономики продукцию: пластмассы, резины, волокна, лаки, краски, клеи, ионообменные смолы и др. [1]. В технике полимеры нашли широкое применение в качестве электроизоляционных и конструкционных материалов. На основе полимеров получены материалы, обладающие полупроводниковыми, магнитными и люминесцентными свойствами [2]. Развитие рассматриваемой отрасли практически невозможно без внедрения инноваций. Для эффективного управления инновационной политикой отрасли необходим постоянный мониторинг и системный анализ инновационных ресурсов. Он проводится в рамках контракта Минпромторга России № 8411.0816900.13.057 для нужд Департамента химико-технологического комплекса и биоинженерных технологий.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ УДЕЛЬНОГО ВЕСА ИННОВАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ И ПЛАСТМАСС В ЭКОНОМИКЕ РОССИИ

Была разработана структурная схема системного анализа промышленности полимеров и пластмасс в рамках промышленного комплекса России. В соответствии с методологией ГУ ВШЭ [3] российская экономика структурирована по трем основным видам производств: добыча полезных ископаемых; производство и распределение электроэнергии, газа и воды; обрабатывающие производства. Последняя категория подразделяется на высокотехнологичные, среднетехнологичные (высокого и низкого уровня) и низкотехнологичные отрасли. К среднетехнологичным отраслям низкого уровня относятся: металлургическое производство, производство прочих минеральных продуктов, производство кокса и нефтепродуктов, а также производство резиновых и пластмассовых изделий, составной частью которого является

промышленный комплекс полимеров и пластмасс (рис. 1).

По удельному весу инновационно-активных предприятий лидирует производство кокса и нефтепродуктов – 29,2% предприятий. Далее идут металлургическое производство (25,3%), строительство и ремонт судов (12,1%), производство резиновых и пластмассовых изделий (11,8%), производство готовых металлических изделий (11,5%), а также обладающее наименьшим удельным весом инновационно-активных предприятий производство прочих минеральных продуктов – 9,8%.

Сравнение объемов затрат на инновации показало (рис. 2), что лидерами среди среднетех-

нологических отраслей низкого уровня являются металлургическое производство, а также производство кокса и нефтепродуктов – соответственно около 24,4 млрд руб. (47,8% от всего объема инновационных расходов) и 14,8 млрд руб. (29,0%). Далее идут: производство прочих неметаллических минеральных продуктов (4,6 млрд руб., или 9%), производство готовых металлических изделий (3,4 млрд руб., или 6,6%), резиновых и пластмассовых изделий (3 млрд руб., или 6%). Наименьший объем средств вложили в разработку и внедрение инноваций предприятия, относящиеся к строительству и ремонту судов – 0,8 млрд руб. (1,6%).



Рис. 1. Структурный анализ промышленного комплекса полимеров и пластмасс в экономике России
Fig. 1. Structure analysis of polymers and plastics industrial complex in the Russian economy



Рис. 2. Объемы инновационных ресурсов в среднетехнологичных отраслях низкого уровня (2009 г.)
Fig. 2. Volumes of innovative resources for medium-technological branches of the low-level (2009)

Предприятиями всех шести групп производств осуществлялся выпуск инновационной продукции (рис. 2). Лидерами по этому показателю являлось металлургическое производство (объем выпуска – 120,6 млрд руб.) и производство кокса и нефтепродуктов (59,22 млрд руб). Промышленные предприятия по производству прочих минеральных продуктов произвели 23,55 млрд руб. инновационной продукции, резиновых и пластмассовых изделий – 22,08 млрд руб., производства готовых металлических изделий – 9,85 млрд руб. Наименьший объем выпуска инновационной продукции принадлежит предприятиям по строительству и ремонту судов – 4,22 млрд руб.

Таким образом, показано, что производство резиновых и пластмассовых изделий, в состав которого входит промышленность полимеров и пластмасс, занимает довольно низкую долю по основным индикаторам инновационных ресурсов в среднетехнологичных отраслях низкого уровня: 5,3% по удельному весу инновационно-активных предприятий, 6,0% по объему затрат на инновации и 11,8% по объему выпуска инновационной продукции. Однако эти производства входят в достаточно значимые инновационные группировки, так как среднетехнологичным отраслям низкого уровня принадлежит 15,4% инновационно-активных предприятий, 24,2% затрат на инновации и 33,7% всего объема инновационной продукции обрабатывающих производств. В экономике России обрабатывающие производства занимают 86,0% по удельному весу инновационно-активных предприятий, 79,7% по объемам затрат на инновации и 86,2% по объему выпуска инновационной продукции.

АНАЛИЗ ИННОВАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ ВЕДУЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ И ПЛАСТМАСС (1995-2009 гг.)

Сотрудниками ФГУП «ИРЕА» по контракту с Минпромторгом России был проведен системный анализ инновационного развития 165 ведущих предприятий химического комплекса [4]. Информационным ядром являлась отчетность по статформе «4-инновация», подаваемая ежегодно в Министерство ведущими предприятиями химической и нефтехимической промышленности. В рамках контракта был проведен системный анализ инновационных ресурсов ведущих предприятий следующих 3-х отраслей химической и нефтехимической промышленности: 14 предприятий шинной промышленности [5], 6 предприятий промышленности синтетического каучука [6] и 15 предприятий фосфорной промышленности [7].

В данной работе впервые приводятся ре-

зультаты системного анализа 21 ведущего предприятия промышленности полимеров и пластмасс за 1995-2009 гг. Для проведения системного анализа вся совокупность видов инновационных ресурсов подверглась декомпозиции по следующим сечениям: кадровые инновационные ресурсы, затраты на инновации, источники финансирования инноваций, типы инноваций, виды инновационной продукции и качественные показатели инновационных ресурсов (факторы, препятствующие инновациям; результаты инновационной деятельности).

Для проведения системного анализа на основе информации из статистической формы «4-инновация» и официальных сайтов предприятий была разработана система показателей [8]. Все прямые и расчетные индикаторы инновационной деятельности предприятий промышленности полимеров и пластмасс были разделены на две подгруппы:

- количественные – кадровые инновационные ресурсы, затраты на инновации, источники финансирования инноваций, типы инноваций, виды инновационной продукции;

- качественные – выраженные в баллах оценки факторов, препятствующих инновациям, а также результатов инновационной деятельности промышленности полимеров и пластмасс.

Результаты системного анализа показали, что заводы промышленности полимеров и пластмасс относятся к крупным предприятиям с численностью работающих в среднем более 1 тысячи человек. Однако анализ этого индикатора показал, что за последние годы среднесписочная численность снижается, и по сравнению с 2005 годом она упала почти в 1,5 раза. Удельный вес работников с высшим образованием составляет 16%. В подразделениях НИОКР рассматриваемых заводов работают 3,2% от среднесписочной численности работников. Вместе с тем на этих заводах велась инновационная деятельность, в которой были задействованы более 65% предприятий.

Анализ структуры затрат по направлениям инновационной деятельности для предприятий промышленности полимеров и пластмасс за 1995-2009 годы показал, что наибольший объем инвестиций предприятия вложили в приобретение новых машин и оборудования (52%) и производственное проектирование (31%). Относительно невысокой ресурсоемкостью обладали такие направления инноваций, как приобретение программных средств и маркетинговые исследования – 3% и 2%, соответственно.

Предприятиями промышленности полимеров и пластмасс осуществлялся выпуск инноваци-

онной продукции. В 2009 г. наибольшим весом обладала вновь внедренная продукция (71%), удельный вес которой с 1995 г. вырос в 1,3 раза. Доля усовершенствованной продукции снизилась с 45% (1995 г.) до 29% (2009 г.).

Анализ качественных показателей инновационного развития проводился в 2-х информационных сечениях: факторы, препятствующие инновациям и влияние результатов инновационной деятельности на развитие предприятий. В статистической форме «4-инновация» они выражены в виде балльных оценок от 0 (воздействие индикатора отсутствовало) до 3 (сильное влияние индикатора).

Анализ факторов, препятствующих инновациям, показал (рис. 3), что наибольшее влияние на инновационную деятельность заводов оказали такие факторы, как «низкий спрос на новую продукцию» и «недостаток квалифицированного персонала». Вместе с тем, по оценке предприятий полимеров и пластмасс, на инновационную деятельность слабо влияет такой фактор, как «недостаток государственной поддержки», что подтверждается отсутствием использования этого источника финансирования инноваций.

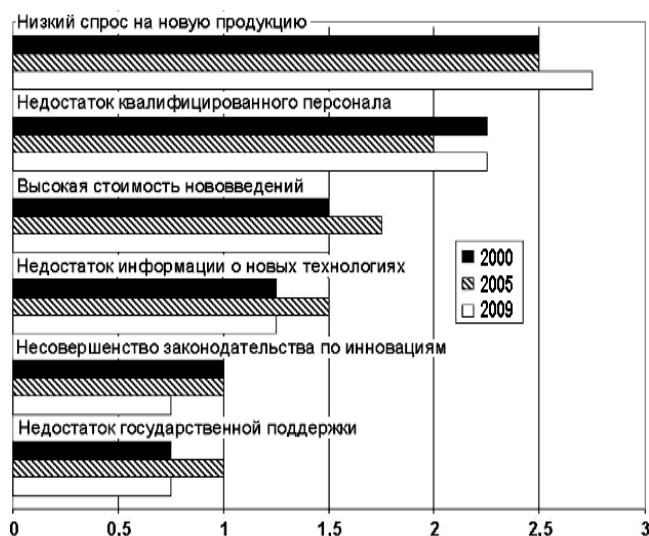


Рис. 3. Балльная оценка основных факторов, препятствующих инновациям, в промышленности полимеров и пластмасс
Fig. 3. Point estimation of the main factors inhibiting innovations in the polymers and plastics industry

В рамках качественного анализа показателей инновационной деятельности предприятий промышленности полимеров и пластмасс было также рассмотрено влияние 15 различных результатов инновационной деятельности на развитие предприятий. Наибольшее влияние на развитие рассматриваемой отрасли в 2009 году оказали такие результаты инновационной деятельности, как «расширение рынков сбыта» (2,7 балла) и «рост

производственных мощностей» (2,3), а наименьшее – сокращение затрат на заработную плату» (0,5).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИННОВАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ ВЕДУЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ И ПЛАСТМАСС

На следующем этапе системного анализа было проведено математическое моделирование инновационных ресурсов рассматриваемой отрасли. В рамках исследования проводились работы по двум основным направлениям: факторный анализ инновационных ресурсов и аппроксимация значений инновационных индикаторов на основе теории полиномов Чебышева.

Для оценки степени взаимосвязи различных инновационных ресурсов была применена методика факторного анализа. На первом этапе были проанализирована связь видов затрат на инновации и выпуск инновационной продукции. В качестве входных параметров были выбраны объемы денежных вложений по следующим направлениям затрат на инновации: на исследования и разработки (X_1), на машины и оборудование (X_2), на новые технологии (X_3), на программные средства (X_4), на производственное проектирование (X_5), на обучение персонала (X_6). В качестве результирующих индикаторов были выбраны величины общего объема инновационной продукции (Y_1), а также объемы вновь внедренной (Y_2) и усовершенствованной (Y_3) продукции. Показано, что наибольшее влияние на выпуск вновь внедренной инновационной продукции оказывают затраты на производственное проектирование ($R=0,81$), в то время как на производство усовершенствованной продукции в наибольшей степени влияют инвестиции на НИР ($R=0,75$).

На втором этапе с применением методики факторного анализа исследовалась связь видов затрат на инновации и типов инноваций в промышленности полимеров и пластмасс. Входными параметрами, как и в предыдущем случае, являлись объемы инвестиций по шести видам затрат на инновации ($X_1 - X_6$). Результирующими параметрами стали два типа инноваций: продуктовые (T_1) и процессные (T_2). Согласно проведенному факторному анализу, на разработку и внедрение продуктовых инноваций в промышленности полимеров и пластмасс влияют, главным образом, затраты на машины и оборудование ($R=0,82$), и новые технологии ($R=0,72$). Наибольшая связь процессных инноваций зафиксирована с затратами на программные средства ($R=0,89$), а также с расходами на машины и оборудование ($R=0,64$).

Также была установлена сила связи результатов инновационной деятельности сокращения энергозатрат (N_1) и снижения загрязнения окружающей среды (N_2), а также наиболее ресурсоемкому виду затрат на инновации (приобретение машин и оборудования, X_2), с другими результатами инновационной деятельности промышленности полимеров и пластмасс: повышением гибкости производства (Z_1), улучшением условий труда (Z_2), улучшением качества продукции и услуг (Z_3), ростом производственных мощностей (Z_4), и созданием рынков сбыта в России (Z_5).

Согласно проведенному анализу, основные результаты инновационной деятельности («сокращение энергозатрат» и «снижение загрязнения окружающей среды») наиболее тесно коррелируют с затратами на приобретение машин и оборудования для технологических инноваций (коэффициенты корреляции равны, соответственно, 0,89 и 0,83). Также у первого зависимого фактора (N_1) отмечена высокая связь с «улучшением условий труда» ($R=0,76$), а у второго (N_2) – с «улучшением качества продукции и услуг» ($R=0,59$).

Для описания динамических зависимостей изменения и экстраполяции значений инновационных индикаторов промышленности полимеров и пластмасс была применена математическая модель аппроксимационного полинома Чебышева. С помощью теории полиномов Чебышева была проведена интерполяция и прогнозирование значений общего объема выпуска инновационной продукции (ИП) на одно предприятие промышленности полимеров и пластмасс (млн.руб./предп.). По имеющимся значениям анализируемого показателя были получены данные для построения аппроксимационного полинома Чебышева (таблица).

В результате расчета получена следующая модель полинома Чебышева второй степени:

$$\text{Объем ИП} = 106,13 - 0,7623 \cdot (z - 30) - 0,1541 \cdot (z^2 - 10z + 148,41), z = x - 1999 \quad (1)$$

Для удобства расчета переменная z_i , представляющая собой год (от 2000 до 2009) заменена на порядковый номер года. Таким образом, $z_i = 1$ соответствует 2000 году, $z_i = 6$ – 2005-му и так далее.

Таблица

Основные параметры полинома Чебышева для интерполяции и прогнозирования значений выпуска инновационной продукции

Table. Main parameters of Chebyshev polynomial for the interpolation and prediction of innovative production output values

Год	z_i	y_i	$P_1(x)$	$y_i P_1(x)$	$P_2(x)$	y_i^2	$P_1(x)^2$	Объем ИП, млн.р./предп.
2000	149,2	-0,76	-113,4	-0,154	22269,5	-0,8	149,23	156,2
2005	145,2	-4,56	-662,1	-0,925	21083,0	-27,4	145,2	147,0
2006	140,6	-5,32	-747,9	-1,079	19768,3	-37,3	140,6	144,2*
2007	135,8	-6,08	-825,6	-1,233	18441,6	-48,7	135,8	141,1*
2009	131,3	-7,62	-1000,5	-1,541	17239,6	-76,2	131,3	137,7
2010	128,5	-8,38	-1076,8	-1,695	16512,2	-92,2	128,5	134,0**

Примечание: * интерполированное значение; ** прогнозное значение

Note: * - interpolated value, ** -predicted value

С помощью полинома (1) по имеющимся данным за 2000, 2005 и 2009 гг. определены приблизительные значения выпуска инновационной продукции в 2006 и 2007 годах. Также проведена экстраполяция значения показателя на 2010 год. Показано, что на всем анализируемом диапазоне времени показатель выпуска инновационной продукции имеет тенденцию снижения, которая, согласно прогнозированию, имеет продолжение и в 2010 году.

В результате проведенного системного анализа показано, что на предприятиях промышленности полимеров и пластмасс наблюдалось снижение инновационных индикаторов. Инновационная деятельность характеризовалась, главным образом, выпуском усовершенствованной

инновационной продукции, ориентацией на финансирование из собственных средств и преобладанием продуктовых инноваций. Вместе с тем, инновационной деятельности в наибольшей степени препятствовали такие факторы, как «низкий спрос на новую продукцию» и «недостаток квалифицированного персонала». Полученные результаты показывают необходимость существенного повышения предприятиями промышленности полимеров и пластмасс уровня своей инновационной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булкатов А.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 10. С. 3-6;
Bulkatov A.N. // Neftepererabotka. i neftekhimiya. 2007. N 10. P. 3-6 (in Russian).

2. Белов С.П., Комлев И.В., Нифантьев Э.Е., Петухов В.А., Пономарева О.В., Хролова О.Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 75-79; Belov S.P., Komlev I.V., Nifant'ev E.E., Petukhov V.A., Ponomareva O.V., Khrolova O.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 75-79 (in Russian).
3. Индикаторы инновационной деятельности. 2009. Статистический сборник. 2009. М.: ГУ-ВШЭ. 2009. 488 с.; Parameters of innovating activity. Statistical collection. 2009. M.: GU-VShE. 2009. 488 p. (in Russian).
4. Бессарабов А.М., Квасюк А.В., Кочетыгов А.Л. // Теоретические основы химической технологии. 2009. Т. 43. № 4. С. 444-452; Bessarabov A.M., Kvasyuk A.V., Kochetygov A.L. // Theoret. Foundations Chem. Eng. 2009. V. 43. N 4. P. 466-475.
5. Квасюк А.В., Кочетыгов А.Л., Ягудин С.Ю., Бессарабов А.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 7. С. 8-14; Kvasyuk A.V., Kochetygov A.L., Yagudin S.Yu., Bessarabov A.M. // Neftepererabotka i neftekimiya. 2008. N 7. P. 8-14 (in Russian).
6. Бессарабов А.М., Квасюк А.В., Кочетыгов А.Л. // Промышленное производство и использование эластомеров. 2010. № 3. С. 3-9; Bessarabov A.M., Kvasyuk A.V., Kochetygov A.L. // Promyshlennoe proizvodstvo i ispolzovanie elastomerov. 2010. N 3. P. 3-9 (in Russian).
7. Bessarabov A., Bulatov I., Kochetygov A. and Kvasyuk A. // Chemical Engineering Transactions. 2009. V. 18. P. 327-332.
8. Бессарабов А.М., Квасюк А.В., Ягудин С.Ю. // Вопросы статистики. 2011. № 1. С. 34-45; Bessarabov A.M., Kvasyuk A.V., Yagudin S.Yu. // Voprosy statistiki. 2011. N 1. P. 34-45 (in Russian).

УДК 621.321

Е.В. Киселева, В.В. Марков

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДСТВ НА ПРОЦЕССЫ РЕЗАНИЯ МЕТАЛЛОВ

(Ивановский государственный энергетический университет)
e-mail: lenokkis05@mail.ru

Предлагается специальная технология приготовления технологических жидкостей для обработки металлов резанием, в результате которой возможно получить жидкости с высокими технологическими характеристиками.

Ключевые слова: кавитация, дисперсность, активация, стойкость инструмента, шероховатость поверхности

ВВЕДЕНИЕ

Применение смазочно-охлаждающих технологических средств (СОТС) при механической обработке металлов резанием является одним из наиболее эффективных способов повышения стойкости режущих инструментов, улучшения качества обработанных поверхностей и снижения энергоемкости процесса механообработки. Эффективность применения СОТС обусловлена разработкой рациональных ее составов и технологией приготовления. Более того, в некоторых случаях процессы приготовления СОТС можно осуществлять одновременно с их механохимической активацией.

В основе технологии приготовления СОТС лежит процесс перемешивания компонентов различными способами, включающими процессы механического перемешивания, перемешивание сжатым воздухом, перемешивание с использованием различного рода физико-химических яв-

ний. Одновременно с процессами перемешивания жидкостей могут решаться вопросы активации ее компонентов. Активация компонентов СОТС может происходить через поглощение фотона, ионизацию, вызванную электронным ударом, разрывом химических связей и т.п. [1]. Сложность и неоднозначность протекающих процессов при перемешивании жидкостей требует более тщательного их изучения. Более того, одновременно возникает потребность управления реологическими и технологическими характеристиками жидкостей непосредственно при их приготовлении.

Постановка задачи. С целью повышения технологических возможностей СОТС (в нашем случае – водной эмульсии эмульсола МС) и улучшения ее реологических свойств было разработано специальное устройство [5], в котором процессы перемешивания компонентов эмульсола происходили одновременно с их химической активацией. Процессы перемешивания технологиче-

ских жидкостей в специальном смесителе сопровождаются явлениями кавитации, которые возникают в результате местного понижения давления жидкости при увеличении скорости ее прохождения через специальные конические сопла.

При появлении кавитационных явлений в жидкости возникают колебательные движения, связанные чередованием зон сжатия и растяжения. Происходит довольно интенсивное перемешивание жидкости, так как при захлопывании кавитационного пузырька возникает ударная волна, развивающая огромные давления.

Поставленные задачи решались путем:

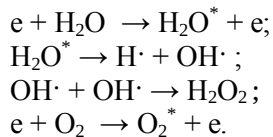
- улучшения реологических и физико-химических свойств технологических жидкостей;
- повышения технологических показателей СОТС за счет механохимической активации ее компонентов.

Механизм активации. Проведенные исследования позволяют говорить о том, что кроме процессов диспергирования компонентов эмульсии в СОТС в специальном смесителе происходят процессы их химической активации, механизм которых описан ниже.

В специальном смесителе конструкция рабочих органов, характер их перемещения в жидкостях и появление свечения позволяют говорить о наличии кавитационных явлений. Явления кавитации сопровождаются образованием газовых пузырьков. Сжатие кавитационных пузырьков при захлопывании приводит к нагреву жидкости и свечению содержащегося в них газа. Эти явления были отмечены в работах проф. Гуюмджяна П.П. и его сотрудников [5].

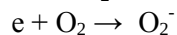
Свечение газа в кавитационных пузырьках обусловлено электрическими разрядами. Появление электрических разрядов в водных растворах жидкостей приводит к образованию перекиси водорода.

Взаимодействие воды, паров воды и кислорода с электронами можно описать следующими уравнениями:



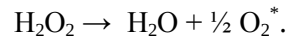
где e — электрон, образованный электрическими разрядами в жидкости; H_2O^* , O_2^* — возбужденные молекулы воды и кислорода.

При наличии в газовых пузырьках газообразного кислорода, находящегося в основном состоянии, может происходить присоединение к нему одного электрона с образованием однозарядного отрицательного иона O_2^- .



Действие электрона на ион O_2^- приводит к образованию двухзарядного иона O_2^{2-} , входящего в состав перекисей.

В растворах технологических жидкостей происходит ее распад с выделением кислорода в активной форме.



Образование вышеперечисленных соединений определяет характер протекания химических процессов и явлений активации.

Проведение экспериментов. В результате использования специальной технологии приготовления, с использованием мешалок интенсивного принципа действия, удалось получить жидкие среды, в частности эмульсии высокой дисперсности и устойчивости. Выполненные экспериментальные исследования показали, что технология приготовления СОТС влияет и на такие показатели, как рН жидкостей, вязкость и электропроводность.

При приготовлении СОТС в данном смесителе повышается вязкость, снижается рН, что указывает на протекание процессов окисления углеводородов, входящих в состав СОТС. Продукты окисления углеводородов и гетероорганических соединений являются хорошими противозносными и противозадирными присадками в технологических жидкостях [2]. Появление окисленных углеводородов в технологических жидкостях значительно влияет на все характеристики процесса резания.

Получение высокодисперсных и гомогенизированных СОТС в значительной степени влияет на их устойчивость, физико-химические и технологические характеристики. Исследование структуры эмульсии обнаруживает, что способ приготовления компонентов эмульсии оказывает существенное влияние на ее дисперсность. Причем при различных скоростях перемещения рабочих органов смесителя в эмульсиях образуются жидкости с различной степенью дисперсности.

Ниже приведены результаты исследования параметров дисперсности СОТС, приготовленной в специальном смесителе (рис. 1).

Из графиков, представленных на рис.1 видно, что в специально приготовленной эмульсии увеличивается число мелких частиц. Это способствует образованию более устойчивых эмульсий, что в конечном итоге, увеличивает продолжительность их рабочего цикла в качестве технологических жидкостей.

Далее были проведены исследования по определению влияния технологии приготовления СОТС на их эксплуатационные характеристики. В качестве технологической жидкости была взята

5% водная эмульсия эмульсола МС. Экспериментальные исследования проводились при точении нержавеющей стали 12Х18Н10Т резцами с пластинками из твердых сплавов ВК8. Точение проводилось при следующих режимах резания: скорости резания $v = 270$ м/мин; подаче $s = 0,1$ мм/об.; глубине резания $t = 0,5$ мм.

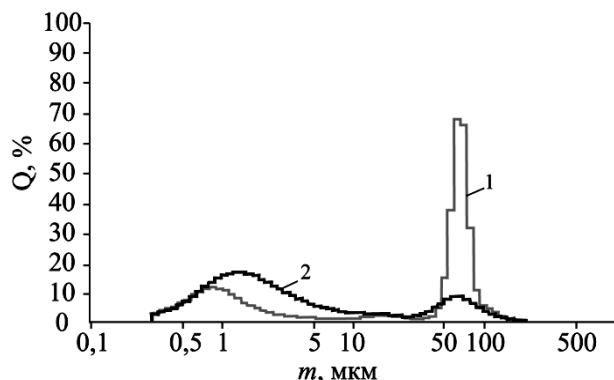


Рис. 1. Совокупная кривая распределения частиц эмульсии для оптимальных режимов перемешивания: 1- эмульсии, приготовленной механическим перемешиванием; 2- эмульсии, специальной технологии приготовления; m – размер частиц, мкм; Q – количество дисперсной фазы, %

Fig. 1. The total curve of emulsion particle distribution for optimal regimes of mixing: 1- emulsions prepared by usual mechanical mixing; 2 emulsions of special technology of preparation; m – the size of particles, micron.; Q – quantity of a disperse phase, %

В качестве испытуемых объектов были использованы следующие жидкости:

- СОТС, приготовленные обычным механическим перемешиванием;
- СОТС, имеющие специальную технологию приготовления.

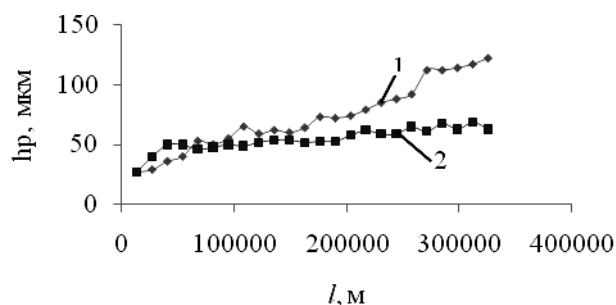


Рис. 2. Влияние технологии приготовления СОТС на величину размерного износа h_p при точении нержавеющей стали 12Х18Н10Т резцами из твердого сплава ВК8: 1- эмульсия, приготовленная обычным механическим перемешиванием; 2- эмульсия специальной технологии приготовления; l – длина пути резания (м), h_p – радиальный размерный износ (мм)

Fig. 2. Influence of preparation technology on the value of dimensional wear h_p under cutting stainless steel 12Х18Н10Т with cutters from hard alloy ВК8: 1- emulsions prepared by usual mechanical mixing; 2- emulsions of special technology of preparation; l – cutting way, m.; h_p – radial dimensional wear, mm

На рис. 2. представлены зависимости влияния способа приготовления СОТС на величину

ну размерного износа h_p . Из этих зависимостей видно, что применение СОТС специальной технологии приготовления позволяет до 2 раз снизить величину размерного износа для резцов из твердого сплава ВК8.

Сравнение величин износа режущего инструмента по задней грани h_z показывает, что применение СОТС специального приготовления уменьшает величину износа по задней грани до 3 раз.

Таким образом, способ приготовления СОТС оказывает заметное влияние на изменение ее технологических свойств, в частности, на интенсивность износа режущего инструмента.

Были проведены исследования по определению влияния технологии приготовления СОТС на проекции силы резания P_z . Результаты испытаний, показывают, что применение СОТС эмульсола МС специальной технологии приготовления при точении с глубинами резания (0,25 – 1,0 мм) приводит к уменьшению тангенциальной составляющей силы резания P_z до 16 %. Уменьшение проекций силы резания P_z происходит за счет улучшения смазочных свойств СОТС [2] и за счет снижения интенсивности процесса наростообразования, так как при резании нержавеющей сталей образуется нарост округлой формы, уменьшающий величину действительного переднего угла и приводящий к увеличению усилия резания. С увеличением глубины резания фактор приготовления СОТС не оказывает влияния на изменение величины P_z . Это связано с тем, что условия проникновения СОТС в зону резания более затруднены и соответственно эффективность воздействия технологической жидкости уменьшается. Это согласуется с представлениями микрокапиллярной теории смазочного действия СОТС, так как создаются более благоприятные условия проникновения мелкодисперсных составляющих СОТС на контактные поверхности режущего инструмента и стружки [3], способствующих образованию экранирующих смазочных слоев.

Одним из важных показателей напряженности процесса резания металлов, по величине которого можно оценить эффективность действия СОТС [3], являются значения температуры на контактных поверхностях режущего инструмента и стружки.

Температура определяет агрегатное состояние СОТС в зоне резания и ее химическую активность по отношению к разогретым металлическим поверхностям. Изменение температуры в зоне резания изменяет характер взаимодействия металлических поверхностей в контактных зонах и условия процесса наростообразования. Наличие высоких температур производит физическую и

химическую активацию процессов в зоне резания. Изменение условий резания изменяет температурный режим контактной зоны, который, изменяясь, в свою очередь, вновь воздействует на процесс резания, осуществляя обратную связь [4].

Как показали выполненные исследования, применение специально приготовленной СОТС оказывает влияние на значения средних контактных температур в зоне резания (рис. 3), причем наблюдается некоторая зависимость ее от скорости резания.

Результаты исследований, представленные на рис. 3, показывают, что при невысоких скоростях резания (до 55 м/мин) СОТС специального приготовления способствует некоторому увеличению значений величин термо-ЭДС, по сравнению с применением СОТС обычного механического перемешивания.

Увеличение значений температуры на низких скоростях резания не сказывается на уменьшении стойкости режущего инструмента и их не принято рассматривать как ограничительные. Более того, есть данные исследований, что повышение средних контактных температур при низких скоростях резания, явление положительное [6].

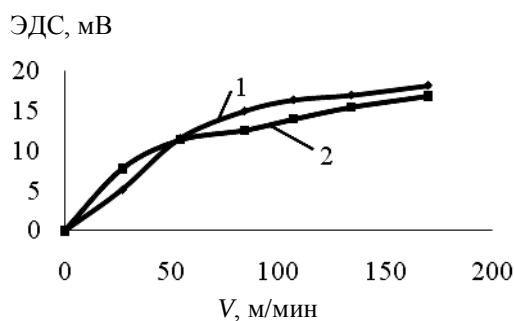


Рис. 3. Влияние технологии приготовления СОТС на величины термо-э.д.с. при точении стали 12Х18Н10Т резцами из твердого сплава ВК8: 1- эмульсия, приготовленная обычным механическим перемешиванием; 2 – эмульсия специальной технологии приготовления, V – скорость резания, м/мин; ЭДС - величина термо-ЭДС естественной термопары, мВ
Fig. 3. Dependence of preparation technology of COTC on values thermo-e.d.f., mV, under cutting the 12Х18Н10Т steel by cutter ВК8: 1- emulsion prepared with usual mechanical mixing; 2 – emulsion prepared by special technology; V – speed of cutting, m/min.; thermo e.d.f. of the natural thermocouple, mV

При скоростях резания 55 м/мин и выше СОТС специально приготовленная снижает значения термо-ЭДС и, следовательно, уменьшаются величины средних контактных температур. Таким образом максимальная эффективность жидкостей, приготовленных в специальном смесителе, проявляется при средних и высоких скоростях резания. Эти режимы обработки характерны для полустойкой и чистовой видов обработки и соответственно при этих видах обработок применение та-

ких СОТС наиболее рационально. Так же рационально применение таких СОТС на станках с числовым программным управлением, так как их использование предполагает интенсификацию режимов обработки, выход в рабочие зоны с повышенными скоростями резания и, соответственно, в зоны повышенных температур.

Указанное действие СОТС специального приготовления можно объяснить тем, что происходит уменьшение работы сил трения на передней и задних гранях инструмента. Это подтверждают результаты исследования значений коэффициентов трения при использовании жидкостей разной технологии приготовления [6].

Важным технологическим параметром процесса резания является шероховатость обработанных поверхностей. С целью определения влияния способа перемешивания СОТС на величину шероховатости обработанной поверхности были проведены исследования при точении нержавеющей стали 12Х18Н10Т твердосплавными резцами ВК8. Результаты испытаний представлены на рис. 4.

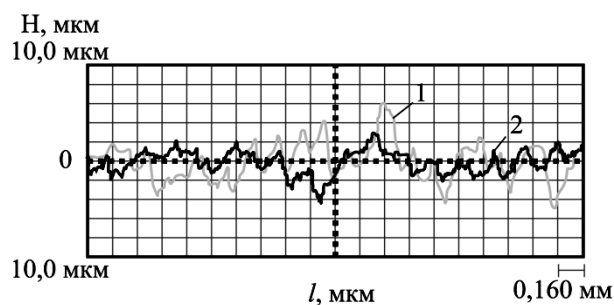


Рис. 4. Профилограммы обработанных поверхностей, полученных при точении нержавеющей стали 12Х18Н10Т резцами из твердого сплава ВК8: 1 – СОТС, приготовленная механическим перемешиванием; 2 – СОТС, приготовленная в специальном смесителе; H – высота микронеровностей, мкм; l – длина контролируемой поверхности, мм
Fig. 4. The profilogram of treated surfaces: 1 –COTC prepared with usual method, 2 – COTC prepared in spcial mixer; H – height of roughness, micron; l – length of controlled surface, mm

Как видно из профилограмм, представленных на рис.4, величина шероховатости R_a уменьшилась в среднем до 35 %, при этом одновременно произошло упорядочение и более равномерное распределение микронеровностей по длине поверхности. Это явление можно объяснить улучшением смазочных свойств обработанной жидкости, и, как следствие, уменьшением величины образующегося на передней поверхности инструмента нароста, стабилизации его размеров в процессе резания.

На основании выполненных исследований можно сделать заключение о том, что эффективность действия СОТС, приготовленной в специ-

альном смесителе проявляется в следующем:

- специальная технология смешивания производит более эффективное эмульгирование водомасляных СОТС с образованием мелкодисперсных и стабильных фаз;

- в смесителе происходит разрыв длинных полимерных цепей в нефтепродуктах и перевод их в новое структурное состояние. Это позволяет повысить физическую и химическую активность технологических жидкостей;

- происходит механохимическая активация компонентов СОТС, инициатором которой служит образование и распад перекиси водорода;

- образование перекисных соединений производит дополнительно обеззараживание жидкостей, продляя тем самым рабочий период их эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Аблязов К.А., Бондарева Л.Н., Горина И.Н., Кособудский И.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 8. С. 114-115;
2. **Аблязов К.А., Бондарева Л.Н., Горина И.Н., Кособудский И.Д.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 8. P. 114-115 (in Russian).
3. **Аксенов А.Ф.** Трение и изнашивание металлов в углеводородных жидкостях. М.: Машиностроение. 1977. С. 137-140;
4. **Аксенов А.Ф.** Friction and wear of metals in hydrocarbonic liquids. M.: Mashinostroyeniye. 1977. P. 137-140 (in Russian).
5. **Годлевский В.А., Марков В.В.** // Эффект безызносности и триботехнологии. 2004. №1. С. 61-65;
6. **Годлевский В.А., Марков В.В.** // Effect Bezyznosnost i tribotekhnika. 2004. N 1. P. 61-65 (in Russian).
7. **Заславский Ю.С., Заславский Р.Н.** Механизм действия противоизносных присадок к маслам. М.: Химия. 1978. С. 224;
8. **Заславский Ю.С., Заславский Р.Н.** The mechanism of action of antiwear additives to oils. M.: Khimiya. 1978. P. 224 (in Russian).
9. **Гуюмджян П.П., Марков В.В., Кожевников С.О.** Патент РФ № 2396108 от 10.08.2010 г.
10. **Гуюмджян П.П., Марков В.В., Кожевников С.О.** RF Patent N 2396108 from 8.10.2010 (in Russian).
11. **Макаров А.Д.** Износ и стойкость режущих инструментов. М.: Машиностроение. 1966. 264 с.;
12. **Макаров А.Д.** Wear and stability of cutting tools. M.: Mashinostroyeniye. 1966. 264 p. (in Russian).

Кафедра технологии автоматизированного машиностроения

УДК 66.047.7

С.В. Натарева, Е.Н. Венкин, О.С. Натарева

МАССОПЕРЕНОС В ПРОЦЕССЕ СУШКИ ВЛАЖНОГО МАТЕРИАЛА ПРИ КОНВЕКТИВНОМ ПОДВОДЕ ТЕПЛОТЫ

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

С помощью метода интегральных преобразований Лапласа найдены аналитические решения задач об удалении влаги из материала в камерной сушилке проточного типа для периодов постоянной и падающей скорости сушки. Адекватность модели проверена на примере сушки глины.

Ключевые слова: сушка, камерная сушилка, математическая модель

Конвективная сушка является одним из основных технологических процессов химической технологии, на которую затрачивается большое количество энергии. Для поиска оптимальных режимных параметров работы данных сушилок целесообразно применение метода математического моделирования. Наиболее простая постановка задачи тепломассопереноса в процессе сушки состоит в изучении пространственно-временного изменения содержания влаги и температуры внутри материала. Для упрощения решения вышеуказанной задачи в ряде работ [1 - 3] принимается,

что коэффициент влагопроводности не зависит от влажности материала, термовлагопроводностью при этом пренебрегают. В этом случае многообразие видов переноса внутренней влаги аппроксимируется уравнением диффузии с эффективным коэффициентом диффузии. Для описания процесса переноса теплоты внутри тела может быть использовано дифференциальное уравнение теплопроводности. Модели такого рода являются неплохим приближением для описания существенных черт процессов тепломассопереноса при сушке влажных материалов. В реальных условиях в

процессе сушки наблюдается изменение влагосодержания и температуры не только влажного материала, но и сушильного агента. В этом случае для решения системы дифференциальных уравнений, описывающей процессы массо- и теплопереноса, может быть использован математический аппарат задачи о поглощении вещества твердым телом из ограниченного объема окружающей среды [4]. Данная работа является продолжением вышеуказанных исследований. В работе рассмотрено решение задачи об удалении влаги из капиллярно-пористого материала в камерной сушилке проточного типа. Принимаем, что равновесие между сушильным агентом и влажным материалом описывается линейным уравнением изотермы Генри. Периоды прогрева материала и сушилки являются пренебрежимо малыми по сравнению с общей продолжительностью сушки, которая характеризуется периодом постоянной скорости сушки (I период) и периодом падающей скорости сушки (II период). В первый период сушки вся теплота, подводимая к материалу, затрачивается на интенсивное поверхностное испарение влаги. Период падающей скорости сушки характеризуется замедлением испарения влаги с поверхности материала и его температура постепенно повышается. При достижении влажности материала до равновесной его температура становится равной температуре окружающей среды. Скорость процесса сушки лимитируется как внешней, так и внутренней диффузией. Частица влажного материала имеет сферическую форму.

Математическое описание процесса сушки частицы для I периода имеет следующий вид:

$$\frac{\partial u(r, \tau)}{\partial \tau} = k \left[\frac{\partial^2 u(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u(r, \tau)}{\partial r} \right]; \quad (1)$$

$$u(r, 0) = u_{cp}(0) = u_{cp,0}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial u(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad (3)$$

$$\beta [x_{n,нас} - x_{\varepsilon}(\tau)] = -k \frac{\partial u(r_0, \tau)}{\partial r}; \quad (4)$$

$$u = Ex_{\varepsilon}; \quad (5)$$

$$\rho_{\varepsilon} V_{\varepsilon} \frac{dx_{\varepsilon}(\tau)}{d\tau} + \rho_m V_m \frac{du_{cp}(\tau)}{d\tau} = G_{\varepsilon} [x_{\varepsilon,вх} - x_{\varepsilon}(\tau)]; \quad (6)$$

$$x_{\varepsilon}(0) = x_{\varepsilon,0}; \quad (7)$$

$$V_m \frac{\partial u_{cp}(\tau)}{\partial \tau} = n S k \frac{\partial u(r_0, \tau)}{\partial r}; \quad (8)$$

$$u_{cp}(\tau) = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{\tau} \int_0^{r_0} u(r, \tau) dr, \quad (9)$$

где E – константа Генри; m ; G – массовый расход, кг/с; k – коэффициент влагопроводности, м²/с; n –

количество частиц материала; r – радиальная координата внутри частицы, м; r_0 – радиус частицы, м; S – площадь поверхности материала, м²; V – объем, м³; u – влагосодержание материала, кг/кг; x_{ε} – влагосодержание воздуха, кг/кг; ρ – плотность, кг/м³; β – коэффициент массоотдачи в газовой фазе, м²/с; τ – время, с; индексы: $вх$ – входящий; ε – газ; m – материал; $m.t.$ – мокрый термометр; $нас$ – насыщенный; n – поверхность; $ср$ – средний; 0 – начальный.

Для решения системы уравнений (1) – (8) был использован метод интегральных преобразований Лапласа [5]. Найденное решение может быть записано в следующем виде:

$$u(r, \tau) = u_p \left\{ \frac{u_{cp,0}}{u_p} + \frac{3Bi_m}{\chi + \sigma Bi_m} \left[\frac{x_{\varepsilon,0} - x_{\varepsilon,вх}}{x_{\varepsilon,вх}} - \frac{x_{\varepsilon,нас} - x_{\varepsilon,вх}}{x_{\varepsilon,вх}} \left(1 + \chi \frac{k\tau}{r_0^2} + \frac{\chi}{6} \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 - \frac{\chi}{\chi + \sigma Bi_m} \left(1 + \frac{\chi + \sigma Bi_m}{10} \right) \right) \right] \right\} + A \sin \left(\sqrt{\chi + \sigma Bi_m} \frac{r}{r_0} \right) \frac{r_0}{r} \exp \left[-(\chi + \sigma Bi_m) \frac{k\tau}{r_0^2} \right] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2B_n r_0}{r} \sin \left(\mu_n \frac{r}{r_0} \right) \exp \left(-\mu_n^2 \frac{k\tau}{r_0^2} \right), \quad (10)$$

$$\text{где } \chi = \frac{G_{\varepsilon} r_0^2}{\rho_{\varepsilon} V_{\varepsilon} k}, \sigma = \frac{3\rho_m V_m E}{\rho_{\varepsilon} V_{\varepsilon}},$$

$$A = \frac{Bi_m \left[(\chi + \sigma Bi_m) \left(\frac{x_{\varepsilon,0} - x_{\varepsilon,вх}}{x_{\varepsilon,вх}} \right) - \sigma Bi_m \left(\frac{x_{\varepsilon,нас} - x_{\varepsilon,вх}}{x_{\varepsilon,вх}} \right) \right]}{(\chi + \sigma Bi_m) \left(\sqrt{\chi + \sigma Bi_m} \cos \sqrt{\chi + \sigma Bi_m} - \sin \sqrt{\chi + \sigma Bi_m} \right)},$$

$$B_n = \frac{Bi_m \left[\mu_n^2 \left(\frac{x_{\varepsilon,0} - x_{\varepsilon,вх}}{x_{\varepsilon,вх}} \right) + (\chi - \mu_n^2) \left(\frac{x_{\varepsilon,нас} - x_{\varepsilon,вх}}{x_{\varepsilon,вх}} \right) \right]}{\mu_n^2 (\chi - \mu_n^2 + \sigma Bi_m) \sin \mu_n},$$

$$Bi_m = \frac{\beta r_0}{kE} - \text{число Био; } u_p - \text{равновесное влагосодержание материала; } \mu_n - \text{корни характеристического уравнения:}$$

$$tg \mu = \mu. \quad (11)$$

Уравнение (10) позволяет рассчитать распределение влагосодержания внутри сферической частицы влажного материала в любой момент времени для периода постоянной скорости сушки.

Подставив в уравнение (9) решение (10), после интегрирования получим уравнение для определения среднего влагосодержания сферической частицы в первый период сушки:

$$u_{cp}(\tau) = u_p \left\{ \frac{u_{cp,0}}{u_p} + \frac{3Bi_m}{\chi + \sigma Bi_m} \left[\frac{x_{\varepsilon,0} - x_{\varepsilon,вх}}{x_{\varepsilon,вх}} - \frac{x_{\varepsilon,нас} - x_{\varepsilon,вх}}{x_{\varepsilon,вх}} \left[1 + \chi \frac{k\tau}{r_0^2} + \frac{\chi}{10} - \frac{\chi}{\chi + \sigma Bi_m} \left(1 + \frac{\chi + \sigma Bi_m}{10} \right) \right] \right] \right\} -$$

$$-3D \exp \left[-(\chi + \sigma Bi_m) \frac{k\tau}{r_0^2} \right], \quad (12)$$

где

$$D = \frac{Bi_m \left[(\chi + \sigma Bi_m) \left(\frac{x_{z,0} - x_{z,ex}}{x_{z,ex}} \right) - \sigma Bi_m \left(\frac{x_{z,нас} - x_{z,ex}}{x_{z,ex}} \right) \right]}{(\chi + \sigma Bi_m)^2}.$$

Математическая постановка задачи о переносе влаги для второго периода сушки описывает процесс сушки в интервале от первой критической влажности до равновесной влажности материала. При этом найденные распределение влагосодержания внутри влажного материала и влагосодержание воздуха внутри сушилки, полученные на выходе их первого периода, становятся исходными для расчета периода падающей скорости сушки. Для упрощения расчета второго периода примем начальное распределение влагосодержания по радиусу тела равномерным, т.е.

$$u(r, 0) = u_{cr,kr}(0) = u_{cr,kr}, \quad (13)$$

где $u_{cr,kr}$ – критическое влагосодержание материала.

Вместо граничного условия третьего рода (4) используем следующее условие:

$$\beta[x_n(\tau) - x_z(\tau)] = -k \frac{\partial u(r_0, \tau)}{\partial r}. \quad (14)$$

Как и ранее, для решения системы дифференциальных уравнений (1), (3), (5) – (8), (13) и (14) использовали метод интегральных преобразований Лапласа. Найденное решение имеет следующий вид:

$$u(r, \tau) = u_p \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{M_n r_0 \sin \left(\mu_n \frac{r}{r_0} \right) \exp \left(-\mu_n^2 \frac{k\tau}{r_0^2} \right)}{\mu_n^2 r} \right], \quad (15)$$

где

$$M_n = \frac{Bi_m \left[\mu_n^2 \left(\frac{x_{z,0} - x_{z,ex}}{x_{z,ex}} \right) + (\chi - \mu_n^2) \left(\frac{u_{cr,kr} - u_p}{u_p} \right) \right]}{\left[\frac{1}{2} (\chi - \mu_n^2 + \sigma Bi_m) - 1 + Bi_m \right] \sin \mu_n + \left[\mu_n - \frac{Bi_m (\chi - \mu_n^2)}{2\mu_n} \right] \cos \mu_n},$$

μ_n – корни характеристического уравнения:

$$tg \mu = \frac{\mu (\chi - \mu^2 + \sigma Bi_m)}{\sigma Bi_m + (\chi - \mu^2) (1 - Bi_m)}. \quad (16)$$

Уравнение (16) позволяет рассчитать распределение влагосодержания внутри сферической частицы в любой момент времени периода падающей скорости сушки.

Среднее значение влагосодержания в теле сферической формы определяется интегрированием распределения (15) с помощью уравнения (9), что приводит к следующему результату:

$$u_{cp}(\tau) = u_p \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} 3M_n \frac{(\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n) \exp \left(-\mu_n^2 \frac{k\tau}{r_0^2} \right)}{\mu_n^4} \right]. \quad (17)$$

Для анализа процесса сушки следует также знать зависимость изменения температуры материала от времени процесса. Для первого периода сушки температура поверхности и всего объема влажного тела одинакова и равна температуре мокрого термометра воздуха. Для описания кинетики нагрева капиллярно-пористых материалов во втором периоде сушки может быть использовано уравнение нестационарной теплопроводности с эффективным коэффициентом температуропроводности. В этом случае получают уравнения, аналогичные уравнениям (15) и (17). Найденные в результате расчета поля влагосодержания пересчитываются в нестационарные поля температур на основании линейной связи между влагосодержанием и температурой материала, например, через число Ребиндера [1, 2].

Для проверки адекватности разработанной математической модели реальному процессу удаления влаги из материала были проведены экспериментальные исследования сушки глины в камерной сушилке проточного типа (рис. 1).

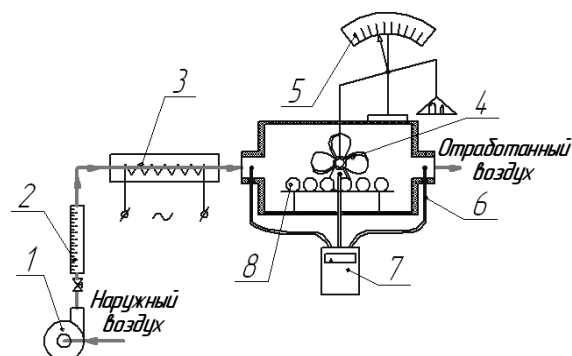


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – вентилятор; 2 – ротаметр; 3 – калорифер; 4 – вентилятор; 5 – весы; 6 – термометр; 7 – потенциометр; 8 – влажный материал

Fig. 1. The scheme of the laboratory set-up: 1 – fan; 2 – rotameter; 3 – hot-air heater; 4 – fan; 5 – scales; 6 – thermocouple; 7 – potentiometer; 8 – wet material

Сушилка представляла собой металлический корпус с рабочим объемом 0,012 м³. Корпус был изолирован теплоизоляционным материалом. Внутри сушилки был установлен вентилятор. В сушилку помещали 20 образцов влажного материала сферической формы с диаметром 20 мм и начальным влагосодержанием 0,33 кг/кг. Начальная температура образцов составляла в среднем 30°C. Один образец подвешивался к аналитическим весам. После включения вентилятора в су-

шилку подавался горячий воздух и одновременно из нее удалялся отработанный воздух. Расход воздуха составлял 6 м³/ч. При проведении эксперимента с помощью ротаметра контролировался расход сушильного агента, термомпарами измерялась температура воздуха на входе в аппарат, в сушильной камере и на выходе из аппарата, а также определялась масса образца материала. Опыты проводили при различных температурах сушильного агента в интервале от 90 до 120°C.

Для того, чтобы воспользоваться разработанной математической моделью необходимо иметь надежные параметры процесса сушки. Коэффициент массоотдачи, входящий в критерий Био, рассчитывали из следующего критериального уравнения [6]:

$$Nu = 0,87 Re^{0,54} Pr^{0,33} Gu^{0,135}, \quad (18)$$

где $Nu = \frac{\beta d_m}{D_e}$ – число Нуссельта; $Pr = \frac{\nu}{D_e}$ – число

Прандтля; $Re = \frac{\omega d_m}{\nu}$ – число Рейнольдса;

$Gu = \frac{t_c - t_{m,m}}{t_c}$ – число Гухмана; d_m – диаметр час-

тицы, м; D_e – коэффициент диффузии водяных паров, м²/с, ν – коэффициент динамической вязкости, м²/с; ω – скорость движения газовой фазы, м/с.

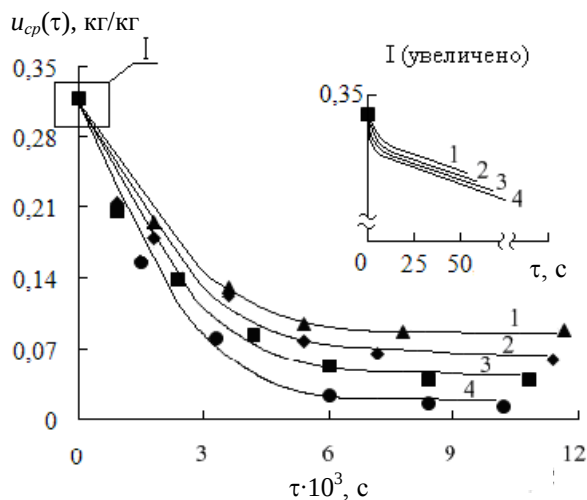


Рис. 2. Кривые сушки глины: линии – расчетные данные, точки – экспериментальные данные; температура воздуха, °C: 1 – 90, 2 – 100, 3 – 110, 4 – 120

Fig. 2. Drying curves of clay: lines - calculated data, points - experimental data; air temperature, °C: 1 - 90, 2 - 100, 3 - 110, 4 - 120

Константу Генри находили на основании изотерм десорбции паров воды с поверхности глины, приведенных в [7]. Константа Генри принимала значение для различных температур воздуха в пределах от 0,06 до 0,045.

Коэффициент влагопроводности глины принимали на основании экспериментальных исследований, опубликованных в [8]. Значения коэффициентов влагопроводности составляли в зависимости от температуры сушильного агента от $4 \cdot 10^{-8}$ до $6 \cdot 10^{-8}$ м²/с.

На рис. 2 приведены в сравнении рассчитанные на ЭВМ и экспериментально найденные кинетические кривые процесса сушки глины.

Из расчетных кривых, приведенных на рис. 2 видно, что в начале процесса сушки происходит удаление влаги из материала по некоторому нелинейному закону. Это связано с принятыми допущениями о том, что периоды прогрева материала и сушки не учитываются. Для данных условий, когда в начальный момент времени влагосодержание воздуха в сушилке $x_{c,0}$ имеет минимальное значение и его температура $t_{c,0}$ – максимальное значение, наблюдается интенсивное удаление влаги из материала. Затем в связи с повышением влагосодержания сушильного агента и уменьшением его температуры скорость сушки постепенно замедляется и становится постоянной, что характерно для первого периода. С наступлением второго периода кривая сушки выражается некоторой кривой линией. При этом влажность материала в конце второго периода асимптотически приближается к равновесному значению.

На рис. 3 изображены расчетные кривые распределения влагосодержания по безразмерному радиусу частицы материала, которые для первого и второго периодов сушки следуют закону параболы.

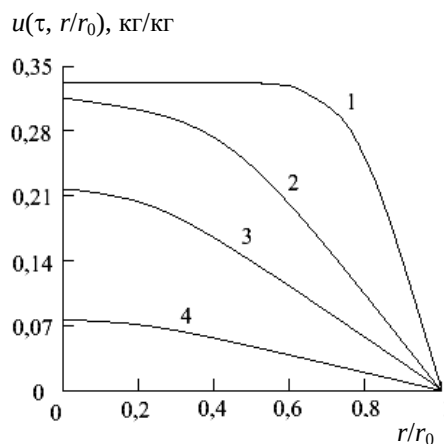


Рис. 3. Поля распределения влагосодержания по безразмерному радиусу частицы материала: время $\tau \cdot 10^{-3}$, с: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2

Fig. 3. Fields of moisture content distribution on the material particle radius. Time, $\tau \cdot 10^{-3}$, s: 1 – 0.1; 2 – 0.5; 3 – 1; 4 – 2

Удовлетворительное совпадение экспериментальных данных и результатов вычислений позволяет сделать вывод об адекватности разра-

ботанной математической модели реальному процессу. Среднее отклонение расчета от эксперимента не превышает 12 %. Следует иметь в виду, что применение разработанной математической модели на практике ограничивается принятыми выше допущениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сажин Б.С., Сажин В.Б.** Научные основы техники сушки. М.: Наука. 1997. 448 с;
Sazhin B.S., Sazhin V.B. Scientific bases of drying technics. M.: Nauka. 1997. 448 p. (in Russian).
2. **Фролов В.Ф.** Моделирование сушки дисперсных материалов. Л.: Химия. 1987. 208 с.;
Frolov V. F. Modeling drying of disperse materials. L.: Khimiya. 1987. 208 p. (in Russian).
3. **Зуева Г.А., Падохин В.А., Кокурина Г.Н., Лукьянчикова Н.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 1. С. 119 - 121.
Zueva G.A., Padokhin V.A., Kokurina G.N., Lukyan-chikova N.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 1. P. 119-121.
4. **Аксельруд Г.А.** Массообмен в системе твердое тело – жидкость. Львов: Изд-во Львов. ун-та. 1970. 186 с.;
Akselrud G. A. Mass transfer in system solid body - liquid. Lvov: Publishing house Lvov. un-y. 1970. 186 p. (in Russian).
5. **Диткин В.А., Прудников А.П.** Справочник по операционному исчислению. М.: Высш. школа. 1965. 465 с.;
Ditkin V.A., Prudnikov A.P. Handbook on operational calculation. M.: Vyssh.Shkola 1965. 465 p. (in Russian).
6. **Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.** Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М.: ООО «РусМедиаКонсалт». 2004. 576 с.;
Pavlov K.F., Romankov P. G, Noskov A.A. Examples and tasks on course of processes and devices of chemical technology. M.: ООО RusMediaKonsalt. 2004. 576 p. (in Russian).
7. **Никитина Л.М.** Термодинамические параметры и коэффициенты массопереноса во влажных материалах. М.: Энергия. 1968. 500 с.;
Nikitina L.M. Thermodynamic parameters and factors of mass transfer in moist materials. M.: Energiya. 1968. 500 p. (in Russian).
8. **Лыков А.В.** Явление переноса в капиллярно-пористых телах. М.: ГИТТЛ. 1954. 296 с.;
Lykov A.V. Transfer phenomena in capillary-porous bodies. M.: GITTL. 1954. 296 p. (in Russian).

Кафедра машин и аппаратов химических производств

УДК 66.011: 66.021.4: 536.331

Н.Н. Симаков

СРАВНЕНИЕ ДВУХ МЕТОДОВ УЧЕТА ПОГЛОЩЕНИЯ ТЕПЛООВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ РАСЧЕТЕ НАГРЕВАНИЯ ТЕЛ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: nik_simakov@mail.ru

Проведено аналитическое и численное сравнение двух способов учета поглощения теплового излучения жидкими и твердыми телами в процессах их нагревания: 1) упрощенного метода и 2) более сложного, но физически и математически точного и строгого. Подтверждена обоснованность первого метода, уточнены условия и детали его применения.

Ключевые слова: сравнение методов расчета, поглощение теплового излучения, нагревание тел

В некоторых технологических процессах наряду с конвективным теплообменом между телами значительную роль может играть поглощение ими теплового излучения [1, 2].

В общем случае учет поглощения излучения дифференцированно по глубине его проникновения внутрь тела представляет собой весьма сложную задачу, т.к. требуется учитывать форму и размеры тела, оптические свойства его материа-

ла и состояние поверхности [1, 3].

Нередко для той же цели используют значительно упрощенные приемы. Так, в работе [2] объемную плотность мощности $dQ/dV=qE_0$ внутренних источников тепла, обусловленных поглощением теплового излучения, падающего снаружи на длинное цилиндрическое тело (волокно), определяют с помощью простой формулы

$$q(x) = \gamma(1-R) \cdot e^{-\gamma x}. \quad (1)$$

Здесь буквенные обозначения иные, чем в статье [2]: E_0 – поток энергии теплового излучения, падающего на единицу площади поверхности тела со всех направлений, R – коэффициент отражения теплового излучения от поверхности тела, γ – коэффициент затухания (экстинкции, поглощения) теплового излучения внутри тела, x – координата, отсчитываемая внутрь тела от поверхности по нормали к ней (рис. 1).

Формула (1), основанная на законе Бугера, справедлива для поглощения монохроматического излучения, падающего на тело по нормали ОХ к его поверхности (в точке О координата $x=0$). В действительности же тепловое излучение распределено в широком интервале $(0, \infty)$ длин волн λ и падает на поверхность тела под разными углами φ от 0 до $\pi/2$ рад. В формуле (1) величина $R = R(\lambda, \varphi)$ зависит от длины волны λ излучения, его поляризации и угла φ падения луча на поверхность тела (рис. 1). Величина $\gamma = \gamma(\lambda)$ также зависит от λ (в вакууме), причем существенно. Упрощения в формуле (1) заключаются в том, что величины R и γ приняты постоянными, равными некоторым средним по λ и φ значениям. Вместо величины x в показателе степени экспоненты формулы (1), если подходить строго, должна быть, как в законе Бугера, величина $L = x/\cos(\psi)$ – длина луча, отсчитываемая от поверхности тела и связанная с координатой x посредством угла ψ преломления лучей на поверхности тела ($L=x$ только при $\psi=0$).

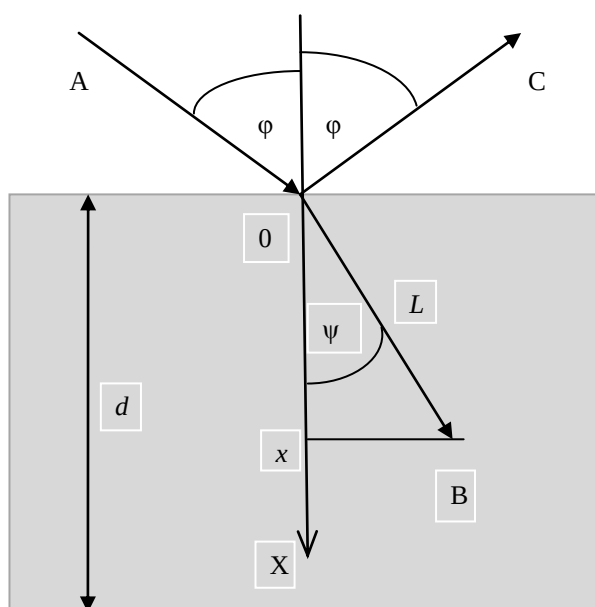


Рис. 1. Ход лучей вблизи поверхности тела
Fig. 1. A course of rays near body surface

У некоторых исследователей или инженеров может возникнуть вопрос о физической и математической обоснованности и условиях применимости формулы (1).

Цель данной работы – выяснить этот вопрос. Для этого на частном примере с некоторым телом сравним аналитически и численно формулу (1) с общей и более сложной методикой, представленной в работе [1] для случая поглощения теплового излучения каплями жидкости.

Рассмотрим узкий пучок монохроматического излучения с длиной волны λ (в узком интервале $\Delta\lambda=1$) видимого или инфракрасного диапазона, падающий из воздуха на поверхность поглощающего твердого или жидкого тела под углом φ с нормалью к поверхности – луч АО на рис. 1. Пусть I_0 – интенсивность пучка вблизи точки О над границей раздела фаз. Излучение частично отражается в виде луча ОС интенсивностью $I_0 \cdot R$ и частично преломляется в виде луча ОВ с начальной интенсивностью $I_1 = I_0 \cdot (1-R)$.

Если поперечный размер тела $d \gg x_0$ значительно больше характерной глубины $x_0 = 1/\gamma$ проникновения излучения внутрь тела, то поглощением излучения, повторно отраженного уже от внутренней поверхности тела (шара или цилиндра) или от его нижней поверхности (плоской пластины), можно пренебречь. Тогда интенсивность пучка ОВ будет изменяться с расстоянием L вдоль луча ОВ и координатой x по закону Бугера

$$I(x) = I_1 e^{-\gamma L} = (1-R) I_0 e^{-\gamma x / \cos(\psi)}. \quad (2)$$

Энергия, поглощаемая телом на длине L луча ОВ, выразится формулой

$$W(x) = I_1 - I(x) = (1-R) I_0 (1 - e^{-\gamma x / \cos(\psi)}), \quad (3)$$

а энергия, поглощаемая на элементе луча $dL = dx / \cos(\psi)$, расположенном на глубине x проникновения излучения – формулой

$$dW(x)/dx = \gamma / \cos(\psi) (1-R) I_0 \cdot e^{-\gamma x / \cos(\psi)} dx \quad (4)$$

Отношение синуса угла падения φ пучка АО к синусу угла преломления ψ пучка ОВ на границе раздела сред (газа и тела) определяется законом Снеллиуса [3] как показатель преломления материала тела

$$n = \sin(\varphi) / \sin(\psi). \quad (5)$$

Коэффициенты отражения двух плоскополяризованных волн одинаковой интенсивности $I_0/2$ с колебаниями электрического вектора в плоскости падения (индекс 1) и перпендикулярно к ней (индекс 2) определяются формулами Френеля [3], соответственно:

$$R_1 = (n \cos \varphi - \cos \psi)^2 / (n \cos \varphi + \cos \psi)^2, \quad (6)$$

$$R_2 = (\cos \varphi - n \cos \psi)^2 / (\cos \varphi + n \cos \psi)^2. \quad (7)$$

При слабом затухании электромагнитных волн в материале тела (когда показатель затухания $\gamma \lambda / (4\pi) \ll 1$, а показатель преломления n – порядка 1) для величин n , ψ , R_1 и R_2 зависимостью от λ можно пренебречь [3].

С учетом различия величин R_1 и R_2 и формулы (5) в формуле (4) должно быть сделано уточнение

$$R(\varphi) = (R_1 + R_2)/2 \quad (8)$$

Если тело, поглощающее тепловое излучение, находится внутри замкнутой полости, размеры которой значительно больше размеров тела, а абсолютная температура T излучающих стенок поддерживается постоянной, то внутри нее установится равновесное тепловое излучение, такое же, как у абсолютно черного тела. Тогда входящая в формулы (2)...(4) величина I_0 будет связана со спектральной плотностью излучательной способности e_λ абсолютно черного тела [3,1] и может быть определена из формулы Планка

$$I_0 = e_\lambda / \pi = 2hc^2 / \lambda^5 (\exp(hc/\lambda kT) - 1)^{-1}, \quad (9)$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света в вакууме, k – постоянная Больцмана [3].

В каждой точке O поверхности тела (рис. 1) на единичную площадку S тепловое излучение приходит изотропно из полупространства (с телесного угла $\Omega = 2\pi$), падая под разными углами φ ($0 \leq \varphi < \pi/2$) с разных азимутальных углов α ($0 \leq \alpha < \pi$). Энергия теплового излучения, поглощаемая за единицу времени плоским элементарным объемом $dV = Sdx$ тела (площадью $S=1$ и толщиной dx) на глубине x от поверхности, может быть вычислена путем интегрирования выражения (4) по телесному углу $d\Omega = d\alpha \sin 2\varphi d\varphi$ и по всем λ (от 0 до ∞) с помощью формулы

$$q \cdot E_0 dx = \pi \cdot \left(\int_0^\infty d\lambda \int_0^{\pi/2} \partial W / \partial x \cdot \sin(2\varphi) d\varphi \right) dx \quad (10)$$

Заметим, что в выражении производной $\partial W / \partial x$, следующем из формулы (4), нужно учесть соотношения (6)–(8).

Таким образом, зная зависимость $\gamma(\lambda)$, по формуле (10) с учетом формул (5)–(9), можно достаточно точно вычислить объемную плотность мощности $dQ/dV = qE_0$ внутренних источников тепла, которые обусловлены поглощением теплового излучения веществом тела. Эта сложная процедура является физически более точной и математически более строгой альтернативой к использованию простой формулы (1).

Напротив, из формул (5)–(10) при некоторых упрощениях может быть выведена формула (1). Действительно, из формулы (5) легко получить соотношения

$$0,75 \leq (1 - \sin^2 \varphi / n^2)^{1/2} = \cos(\psi) \leq 1, \quad (11)$$

с учетом которых в формуле (4), используемой в интеграле (10), можно в грубом приближении (с относительной погрешностью не более 33 % для $n \approx 1,5$) положить величину $1/\cos(\psi) \approx 1$. Если затем в формулах (8) и (4) положить $R(\varphi) \approx \text{const} = \langle R \rangle$ – равным среднему по φ значению

$$\langle R \rangle = \int_0^{\pi/2} R(\varphi) \cdot \sin(2\varphi) \cdot d\varphi, \quad (12)$$

а величину $\gamma(\lambda) \approx \text{const} = \langle \gamma \rangle$ – равной ее среднему по λ значению, то из выражения $\partial W / \partial x$ в формуле (10) с учетом формул (4) и (8) постоянный множитель $\langle \gamma \rangle \cdot (1 - \langle R \rangle) \cdot e^{-\langle \gamma \rangle x}$ можно вынести за знаки интегралов по φ и λ . После чего, учитывая формулу (9), для преобразованного двойного интеграла в правой части (10) получаем

$$\pi \int_0^\infty I_0(\lambda) \cdot d\lambda \int_0^{\pi/2} \sin(2\varphi) \cdot d\varphi = E_0, \quad (13)$$

а после сокращения на $E_0 dx$ формулу (10) приводим к виду (1).

Напомним, что в формулах (1) и (13) E_0 – это энергия теплового излучения, падающая на единицу площади поверхности тела со всех направлений φ и α на всевозможных длинах волн λ , которая по закону Стефана-Больцмана $E_0 = \sigma \cdot T^4$, σ – одноименная постоянная [3].

Отметим, что интегрирование выражений в формуле (10) по x в пределах от 0 до ∞ даст величину всей энергии излучения E , поглощенной в слое вещества достаточно большой толщины $d \gg x_0$ и площадью $S=1$. Ее отношение ко всей падающей на площадку S энергии E_0 – это не что иное, как степень черноты $a = E/E_0$ тела, которая интегрально характеризует его свойство поглощать тепловое излучение: чем ближе a к единице, тем ближе данное тело к абсолютно черному.

При более строгом и точном подходе к учету поглощения теплового излучения с использованием формул (5)–(10) необходимы сведения о зависимости $\gamma(\lambda)$. Их можно получить, используя данные инфракрасной (ИК) спектроскопии о пропускании или поглощении излучения слоем вещества известной толщины, как это делалось в работе [2].

В основе данного подхода лежит использование закона Бугера (2), согласно которому интенсивность прошедшего через слой вещества света экспоненциально уменьшается с ростом его толщины x . Коэффициенты пропускания $D(\lambda) = I/I_0$ и поглощения $A(\lambda) = 1 - D(\lambda)$ света плоским слоем вещества в перпендикулярном к нему направлении ($\varphi = \psi = 0$) измеряют при разных длинах волн λ излучения, получая соответствующий спектр [4]. Отражение света от поверхностей образца при этом учитывают особо. По известному спектру, зная толщину d образца, можно определить коэффициент экстинкции (поглощения) излучения

$$\gamma(\lambda) = -1/d \cdot \ln(D) = -1/d \cdot \ln(1 - A(\lambda)). \quad (14)$$

В книге [4] приведены ИК спектры поглощения света различными углеводородными соединениями, в частности, бензолом и его производными: ксилолом, толуолом, этилбензолом и т.п.

Обычно такие спектры снимают в среднем ИК-диапазоне длин волн излучения $\lambda=2,5\ldots 25$ мкм (или частот $\nu=1/\lambda=400\ldots 4000$ см⁻¹), где в основном и расположены полосы молекулярного поглощения углеводородов. Указанного диапазона достаточно для приближенного расчета поглощения теплового излучения, падающего на поверхность этих жидкостей при температуре черного излучения $T=500$ К. Действительно, по закону Вина [3] максимум спектральной плотности энергии излучения при этой температуре приходится на $\lambda_m=b/T=2,9\cdot 10^{-3}/500=5,8\cdot 10^{-6}$ м=5,8 мкм, а в соответствии с формулой Планка (10) наиболее существенным является диапазон длин волн $\lambda=(0,5\ldots 4)\cdot \lambda_m=3\ldots 23$ мкм, на который приходится 93 % энергии падающего теплового излучения $E_0=\sigma T^4=3,54\cdot 10^3$ Вт/(м²·К⁴). Отметим, что в диапазоне $\lambda=(0,4\ldots 8)\cdot \lambda_m$ содержится уже 99 % такой энергии.

В таблице представлены данные снятого на образце толщиной $d = 0,015$ мм спектра поглощения этилбензола, заимствованные из книги [4] в качестве примера. Для сокращения вычислений коэффициента экстинкции $\gamma(\lambda)$ и облегчения расчета величины $q(x)$ данные спектра поглощения усреднением по интервалам были аппроксимированы кусочно-ступенчатой функцией.

Таблица

Коэффициент поглощения A_λ этилбензола, усредненный по интервалам длин волн λ
Table. Absorption coefficient A_λ of ethyl benzene averaged on wavelength intervals

i	1	2	3	4
λ , мкм	2,6...3,2	3,2...3,6	3,6...5,1	5,1...6,2
$A(\lambda)$	0,20	0,60	0,20	0,25
i	5	6	7	
λ , мкм	6,2...13	13...15	15...25	
$A(\lambda)$	0,35	0,65	0,35	

Показатель преломления этой жидкости был принят равным $n=1,5$ для всех длин волн λ излучения.

В расчете по формуле (1) использовалось среднее значение $\langle \gamma \rangle = \gamma$ коэффициента затухания (поглощения), которое вычислялось по формуле (14) подстановкой в нее вместо коэффициента $A(\lambda)$ его среднего по λ значения $\langle A \rangle$, полученного усреднением данных таблицы по формуле:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=0}^7 A_i \cdot (\Delta \lambda)_i}{\sum_{i=0}^7 (\Delta \lambda)_i}, \quad (15)$$

где i – номер интервала длин волн, $(\Delta \lambda)_i$ – его ширина, A_i – средний по данному интервалу коэффициент поглощения излучения.

Все необходимые для данной работы расчеты были выполнены с использованием программного пакета MathCAD 7.

Для случая поглощения теплового излучения плоским слоем жидкости (этилбензола) на рис. 2 представлены результаты расчетов зависимостей $q(x)/\gamma$ и $Q(x)$ двумя методами:

- 1) упрощенным методом по формуле (1) с учетом формул (12)...(15);
- 2) более строгим методом по формуле (10) с учетом формул (5)...(9).

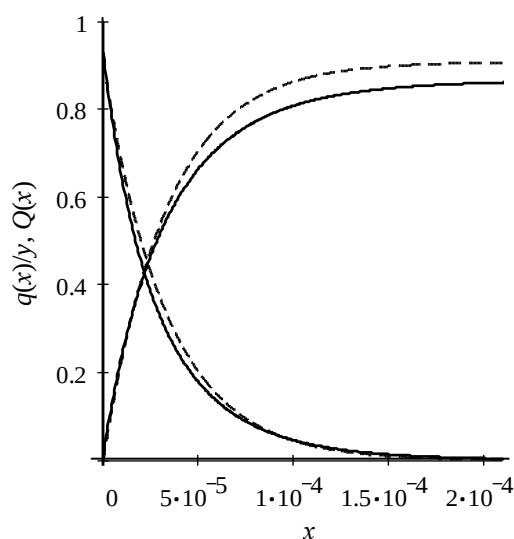


Рис. 2. Результаты расчета зависимостей $q(x)/\gamma$ и $Q(x)$ пунктирная кривая – по формуле (1), сплошная – по второму методу
Fig. 2. Results of calculation of dependencies $q(x)/\gamma$ and $Q(x)$. Dotted curve - on formula (1), solid curve - on the second method

Необходимо отметить, что численное интегрирование по λ в формуле (10) проводилось в интервале 2,6...25 мкм по данным $\gamma(\lambda)$ из таблицы. По тем же данным и формуле (15) для всего интервала были определены среднее значение $\langle \gamma \rangle = \gamma = 3,0\cdot 10^4$ м⁻¹ и характерная глубина проникновения излучения в слой вещества $x_0=1/\langle \gamma \rangle = 33$ мкм, последняя величина согласуется с результатами на рис. 2, где глубина x слоя указана в метрах.

Зависимости $Q(x)$ получены интегрированием по толщине x слоя функций $q(x)$ вида (1) или (10):

$$Q(x) = \int_0^x q(x) dx. \quad (16)$$

Отметим, что при $x \rightarrow \infty$ величина $Q(x) \rightarrow a = E/E_0$ – стремится к степени черноты a тела.

На рис. 2 очевидно, что оба сравниваемых метода расчета в существенной области значений $x < 0,2$ мм дают достаточно близкие для инженер-

ной практики результаты: их различие не превышает 15 % для $q(x)$ и 7 % для $Q(x)$. Максимальная степень черноты слоя жидкости (для $x > 0,2$ мм) при расчете по первому методу получилась равной $a_1 = 0,91$, по второму методу $a_2 = 0,87$ – немного ниже, различие a_1 и a_2 менее 5 %.

Стоит заметить, что в расчетах по второму методу величины $q(x)$, $Q(x)$ и $a = Q(\infty)$ получились заниженными относительно истинных значений из-за вышеупомянутой вынужденной ограниченности области интегрирования формулы (10) по λ . Поэтому результаты, полученные по первому, упрощенному методу, возможно, даже ближе к истинным значениям, чем полученные по второму методу. Напротив, если в формуле (1) вместо величины $R \approx \text{const} = \langle R \rangle$, вычисленной по формуле (13), использовать другое приближение $R(\varphi) \approx \text{const} = R(0)$, то рассчитанные значения $q(x)$, $Q(x)$ и $a = Q(\infty)$ увеличатся на несколько процентов, так как $\langle R \rangle$ больше $R(0)$.

Таким образом, формулу (1) можно признать вполне обоснованной (аналитически и численно) и применимой для расчета поглощения теплового излучения телами, в частности, такими, оптические свойства которых близки к углеводородам, например, к этилбензолу. При этом полезно использовать приближения $R \approx \text{const} = \langle R \rangle$ и $\gamma \approx \text{const} = \langle \gamma \rangle = -1/d \cdot \ln(1 - \langle A \rangle)$ с учетом формул (12) и (15).

Согласно рис. 2, наиболее существенная для поглощения теплового излучения область глубин x слоя не превышает величины $3x_0 \approx 0,1$ мм. Поэтому при толщине слоя вещества или поперечном размере тела $d \gg 3x_0$ можно полагать, что

практически все тепловое излучение поглощается прямо на поверхности тела или, точнее, в тонком слое толщиной $3x_0 \approx 0,1$ мм. То есть, из всего потока энергии излучения E_0 , падающего на единицу поверхности тела, часть его $\langle R \rangle E_0$ отражается, а остальное количество $(1 - \langle R \rangle)E_0$ поглощается в непосредственной близости к поверхности тела. Это еще больше, чем формула (1), может упростить задачу учета поглощения теплового излучения твердыми или жидкими телами при расчете кинетики их нагревания.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Симаков Н.Н., Бытев Д.О., Орлов В.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 4. С. 129-132;
Simakov N.N., Bytev D.O., Orlov V.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 4. P. 129-132 (in Russian).
2. **Зуева Г.А., Кокурина Г.Н., Лукьянчикова Н.В., Падокхин В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 1 С. 119-121;
Zueva G.A., Kokurina G.N., Luk'yanchikova N.V., Padokhin V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 1. P. 129-132 (in Russian).
3. **Сивухин Д.В.** Общий курс физики. Т. 4. Оптика. М.: Наука. 1980. 752 с.;
Sivukhin D.V. General course of physics. T. 4. Optika. M.: Nauka. 1980. 752 p. (in Russian).
4. **Попова Г.С., Тарушина Л.И., Пирожная Л.Н. и др.** Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ. / Атлас. Под ред. Чулановского В.М. Л.: Химия. 1969. 356 с.;
Popova G.S., Tarushina L.I., Pirozhnaya L.N. et al. IR absorption spectra of polymers and supporting substances. Atlas. Ed. Chulanovskiy V.M. L.: Khimiya. 1996. 356 p. (in Russian).

УДК 541.128

Ю.С. Мардашев, А.Н. Шавров

ПРЯМАЯ ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ ЧЕРЕЗ pH

(Московский педагогический государственный университет)
e-mail: mardashevmpgu@ yandex.ru

Показано на основе численного эксперимента, имитирующего проникновение ионов через структурированную мембрану, что изменение энтропии пропорционально pH.

Ключевые слова: энтропия, структурированная мембрана, pH раствора, броуновское движение

В настоящее время мембранные технологии привлекают внимание современных исследователей [1,2], ибо с развитием этого направления связано создание экологически чистых производств. Мембраны имеют также значение для развития нанотехнологических методов в медицине и биологии [3].

В наших предыдущих работах [4,5] на примере транспорта ионов через мембрану была отмечена связь изменения энтропии с изменением ионной силы. В настоящем сообщении предложен способ прямой оценки изменения энтропии за счет фиксирования изменения pH. Эксперимент проводился по схеме, аналогичной [6]. Рассматривались два сосуда, разделенные мембраной, в каждый сосуд помещались ионы разного размера и разного заряда. Ионы совершали броуновское движение, причем градиент электрохимического потенциала принуждал их просачиваться через мембрану до установления равновесия, которое считалось концом эксперимента. Зная ионную силу в начальный момент времени $t = 0$, I_0 и в момент времени t , I_t можно оценить значение изменения энтропии ΔS [4,5]:

$$\Delta S \approx \text{const} (I_t/I_0) \quad (1)$$

С помощью формулы (1) можно оценить относительное изменение энтропии S_t/S_0 по ходу процесса.

Для оценки эволюции энтропии удобно использовать такой, легко фиксируемый параметр, как pH. Для этого нами в один из сосудов вводился избыток ионов водорода, при этом другие ионы либо не просачивались через поры, либо просачивались с трудом. Трудность проникания оценивалась по времени релаксации для набора частиц к термодинамическому равновесию системы. В данной серии экспериментов эта разница достигала порядка.

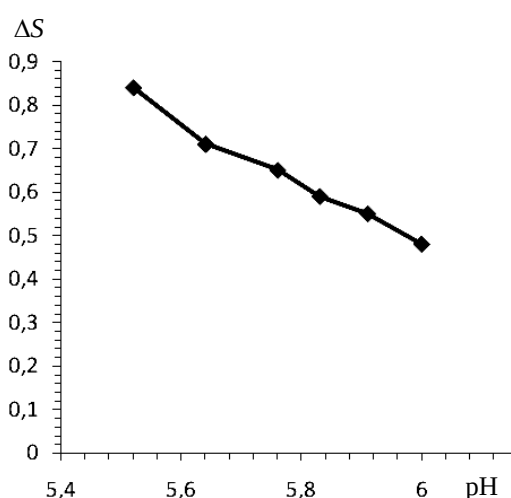


Рис. Зависимость изменения энтропии от pH
Fig. The dependence of the entropy change on pH

На рисунке представлена связь изменения энтропии с pH для смесей, содержащих трех, двух и однозарядные ионы. Легко видеть из рисунка, что изменение энтропии практически линейно зависит от pH. Таким образом, измеряя pH в одном из боксов, можно оценить изменение энтропии в сосуде, что не сложно осуществить в натурном эксперименте. Этот результат представляет интерес для исследования биологических объектов. Например, в работе [7] путем численного моделирования показаны роль pH-зависимости в регуляции метаболических процессов, в фотосинтетических системах оксигенного типа, а также pH зависимая активация ферментов цикла Кальвина.

Простота фиксации pH позволяет использовать описанную методологию для разработки новых методов химиотерапии, основанных на изучении переноса заряженных молекул в биологических тканях [7, 8].

Следует отметить, что так как энтропия связана с информацией (К. Шеннон), то она отра-

жает диссипативные процессы в клетках. Трудность сопоставления с натурным экспериментом связана с тем, что стандартные буферные растворы, как правило, поддерживают постоянную концентрацию водородных ионов. Для биологических целей можно использовать как стандарт 0,2 н раствор ацетатов, ибо известно, что при физиологических экспериментах он не проявляет буферных свойств [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковалев С.В., Лазарев С.И., Эрлих А.В. Мамонтов В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 65;
Kovalev S.V., Lasarev S.I., Erlikh A.V., Mamontov V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 65 (in Russian).
2. Чепеняк П.А., Головашин В.А., Лазарев С.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 47;
Cherepnyak P.A., Golovashchin V.A., Lazarev S.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 47 (in Russian).
3. Эллот В., Эллот Д. Биохимия и молекулярная биология. М.: МАИК, НАУКА ИНТЕРПЕРИОДИКА. 2002. С. 444;
Elliot V., Elliot D. Biochemistry and molecular biology. M.: MAIK, INTERPERIODIKA. 2002. P. 444 (in Russian).
4. Мардашев Ю.С., Махоткин А.Ю. // Сб. тр. Всероссийской конференции. Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение. М. ноябрь. 2009. С. 22;
Mardashev Yu.S., Makhotkin A.Yu. // Collect. of Works of all Russian Conference . Physical and chemical aspects of the technology of nanomaterials, their properties and applications. M. November. 2009. P. 22 (in Russian).
5. Мардашев Ю.С., Махоткин А.Ю., Камкин Н.Н. // Сб. тр. Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям "НИФХИ-90". М. Ноябрь. 2008. С. 231;
Mardashev Yu.S., Makhotkin A.Yu., Kamkin N.N. // Collect. of Works of all Russian Conference on physical chemistry and nanotechnology. NIFHI-90. M. November. 2008. P. 231 (in Russian).
6. Грацианова Т.Ю., Кузнецов К.Д., Мардашев Ю.С., Шайхед О.И. // Докл. АН СССР. 1997. Т. 354. № 1. С. 62;
Gratsianova T.Yu., Kuznetsov K.D., Mardashev Yu.S., Shaiykhed O.I. // Dokl. AN SSSR. 1997. V. 354. N 1. P. 62 (in Russian).
7. Кувыкин И.В., Вершубский А.В., Приклонский В.И., Тихонов А.Н. // Биофизика. 2009. Т. 54. С. 647;
Kuvykin I.V., Vershubskiy A.V., Priklonskiy V.I., Tikhonov A.N. // Biofizika. 2009. V. 54. P. 647 (in Russian).
8. Варакин А.И., Мазур В.В., Архипова Н.В., Серянов Ю.В. // Биофизика. 2009. Т. 54. № 3. С. 471;
Varakin A.I. Mazur V.V., Arkhipova N.V., Seryanov Yu.V. // Biofizika. 2009. V. 54. N 3. P. 471 (in Russian).
9. Вершубский А.В., Приклонский В.И., Тихонов А.Н. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 3. С. 552;
Vershubskiy A.V., Priklonskiy V.I., Tikhonov A.N. // Zhurn. Fizich. Khim. 2006. V. 80. N 3. P.552 (in Russian).

Кафедра физической и аналитической химии

УДК 621.359.3

Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ ИЗ ХЛОРИСТОАММОНИЙНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: rusrus3@yandex.ru

Исследованы процессы электроосаждения сплава цинк-никель из хлораммонийного электролита. Показана возможность получения доброкачественных электролитических покрытий при плотности тока от 0,5 до 5 А/дм².

Ключевые слова: электроосаждение, электролит, цинк, никель

Ранее [1] рассматривалась принципиальная возможность использования сульфатных, оксалатных, пирофосфатных, хлоридных и сульфатных электролитов для получения электролитических цинк-никелевых покрытий, обладающих лучшими физико-химическими и антикоррозионными свойствами по сравнению с цинковыми.

При этом было показано, что наиболее мелкокристаллической структурой обладают осадки, получаемые из хлоридных и сульфатных электролитов.

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения сплавов цинк-никель из хлороаммонийных электролитов. В ка-

честве примера на рисунке приведены диаграммы долевого распределения цинка и никеля в растворе 40 г/л ZnCl_2 , 20 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 155 г/л NH_4Cl при 25°C. Результаты расчета ионных равновесий (выполненного по алгоритму Бринкли [2] с использованием программы RRSU [3]) показывают, что при $\text{pH} < 6$ поведение системы $\text{Zn}^{2+}\text{--Ni}^{2+}\text{--Cl}^-\text{--NH}_3$ определяется, главным образом, процессами образования хлоридных комплексов цинка и никеля, а при $\text{pH} > 8$ – процессами образования соответствующих аммиачных комплексов. При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения сплавов цинк-никель начальная концентрация ZnCl_2 варьировалась от 35 до 60 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 20 до 50 г/л, NH_4Cl – от 0 до 200 г/л, B(OH)_3 – от 0 до 20 г/л.

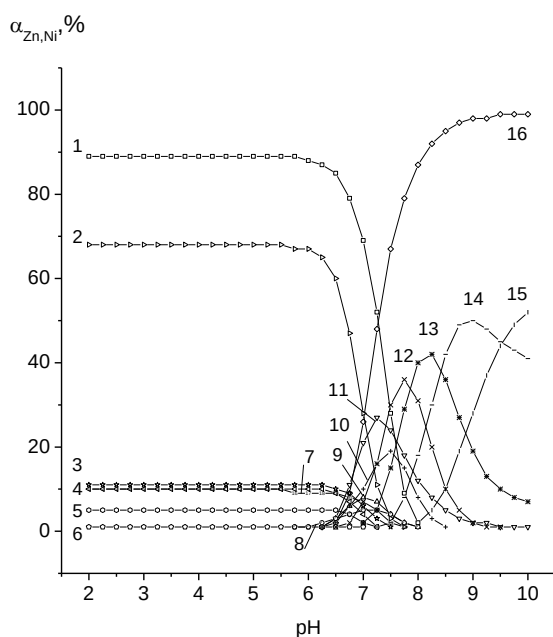


Рис. Диаграмма долевого распределения цинка и никеля в системе $\text{Zn}^{2+}\text{--Ni}^{2+}\text{--Cl}^-\text{--NH}_3$: 1 - NiCl_2 , 2 - ZnCl_2 , 3 - ZnCl_4^{2-} , 4 - ZnCl^+ , 5 - ZnCl_3^- , 6 - Ni^{2+} , 7 - NiCl^+ , 8 - $\text{Ni(NH}_3\text{)}^{2+}$, 9 - $\text{Zn(NH}_3\text{)}_2^{2+}$, 10 - $\text{Ni(NH}_3\text{)}_2^{2+}$, 11 - $\text{Zn(NH}_3\text{)}_3^{2+}$, 12 - $\text{Ni(NH}_3\text{)}_3^{2+}$, 13 - $\text{Ni(NH}_3\text{)}_4^{2+}$, 14 - $\text{Ni(NH}_3\text{)}_5^{2+}$, 15 - $\text{Ni(NH}_3\text{)}_6^{2+}$, 16 - $\text{Zn(NH}_3\text{)}_4^{2+}$.

Fig. Diagrams of fractional distribution of zinc and nickel in the system $\text{Zn}^{2+}\text{--Ni}^{2+}\text{--Cl}^-\text{--NH}_3$: 1 - NiCl_2 , 2 - ZnCl_2 , 3 - ZnCl_4^{2-} , 4 - ZnCl^+ , 5 - ZnCl_3^- , 6 - Ni^{2+} , 7 - NiCl^+ , 8 - $\text{Ni(NH}_3\text{)}^{2+}$, 9 - $\text{Zn(NH}_3\text{)}_2^{2+}$, 10 - $\text{Ni(NH}_3\text{)}_2^{2+}$, 11 - $\text{Zn(NH}_3\text{)}_3^{2+}$, 12 - $\text{Ni(NH}_3\text{)}_3^{2+}$, 13 - $\text{Ni(NH}_3\text{)}_4^{2+}$, 14 - $\text{Ni(NH}_3\text{)}_5^{2+}$, 15 - $\text{Ni(NH}_3\text{)}_6^{2+}$, 16 - $\text{Zn(NH}_3\text{)}_4^{2+}$.

Растворы электролитов готовили из реактивов марки "ч." и "ч.д.а." на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента

Кафедра технологии электрохимических производств,
кафедра аналитической химии

электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Электроосаждение проводили в ячейке из органического стекла объемом 120 мл. В качестве катодов использовали: медные образцы 1×2 см. Подготовка образцов включала обезжиривание в 10% растворе NaOH при температуре 60-80°C (2 мин) и травление в концентрированной HNO_3 (1-2 с) с промежуточными промывками. Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом соответственно согласно ГОСТу 9.301-86 и ГОСТу 9.302-88. Состав покрытия определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1, в качестве задатчика потенциала использовали программатор ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом режиме. Электродом сравнения служил насыщенный хлор-серебряный электрод ЭВЛ-1М1, вспомогательным – платиновый. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно водородного электрода.

Результаты выполненных исследований показывают, что при соблюдении условий, отвечающих стабильности электролитов, возможно получение доброкачественных осадков сплава цинк-никель в интервале плотностей тока от 0.5 до 5.0 А/дм². Покрытия получают равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Отсутствуют какие-либо признаки питтинга. Получаемые осадки характеризуются микротвердостью 3665-4038 МПа и содержат от 9 до 25% никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. **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).
2. **Бугаевский А.А., Дунай Б.А.** // Журн. Аналит. Химии. 1971. Т. 26. С. 205;
Bugaevskiy A.A., Dunaiy B.A. // Zhurn. Analit. Khimii. 1971. V. 26. P. 205 (in Russian).
3. **Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.** Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа. 1993. 112 с.;
Vasil'ev V.P., Borodin V.A., Kozlovskiy E.V. Application of computers in chemical analytical calculations. M.: Vyssh. Shkola. 1993. 112 p. (in Russian).

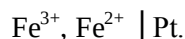
Ю.Я. Лукомский

К АНАЛИЗУ СЛОЖНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

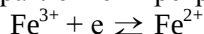
Цель письма – показать, что в сложных электродных реакциях скорости элементарных последовательных процессов в общем случае взаимосвязаны. При различных лимитирующих стадиях они могут быть описаны параметрами реакции разряда – ионизации.

Ключевые слова: электрохимические процессы, электродные реакции, лимитирующая стадия

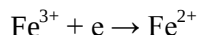
Мы рассмотрели [1] зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока для системы



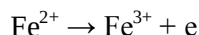
В обратимых условиях в этой системе протекает простая (одностадийная) реакция. Она состоит из двух происходящих одновременно элементарных реакций, которые отличаются одна от другой лишь направлением превращения:



При поляризации электрода достаточно высокой плотностью тока может приниматься во внимание только одна из этих двух составляющих реакции. Прямая составляющая – для катодного процесса:



или обратная составляющая – для анодного процесса:



В этих условиях стадия разряда – ионизации (перехода заряда) в координатах $\eta - \lg i$ описывается линейной тафелевской зависимостью, что делает удобным ее анализ. Параметрами этой зависимости являются плотность тока обмена $\lg i_0$ и коэффициенты переноса α (или $\beta = 1 - \alpha$), соответственно для катодного и анодного процессов, т.е. создаются условия, удобные для анализа этих процессов.

Подобный подход может быть использован также для анализа более сложных электродных реакций, содержащих в своем составе другие элементарные стадии. Еще Феттер отмечал важное обстоятельство: независимо от конкретных причин возникновения перенапряжения «центральное место в электрохимической кинетике занимает реакция перехода, так как только от нее непосредственно зависит электродный потенциал.

Только через нее влияют на потенциал все остальные величины» [2]. Это обстоятельство позволяет использовать параметры перехода заряда $\lg i_0$ и α (или β) также для характеристики более сложных электродных процессов.

В качестве примера рассмотрим хорошо изученную сложную катодную реакцию выделения водорода. Эта реакция содержит несколько последовательных элементарных стадий, которые могут влиять на величину перенапряжения [1, п. 31.2]. Тафель показал возможность возникновения перенапряжения химической реакции η_r при последующем замедленном процессе образования молекул водорода H_2 из его атомов. В этом случае вслед за относительно быстрой реакцией разряда ионов водорода на катоде может следовать лимитирующая стадия образования молекул H_2 . В стационарном состоянии скорость всех последовательных элементарных стадий реакции должна быть одинаковой. Чтобы это условие выполнялось, лимитирующая стадия образования молекул водорода в этом случае навязывает предыдущей электрохимической стадии соответствующие значения ее параметров $\lg i_0$ и α . Их величину, как и ранее, легко найти экспериментально путем анализа участка линейной тафелевской зависимости на поляризационной кривой. Для практического использования эти параметры для различных условий электролиза сводят в справочные таблицы.

В работе [1] приведены результаты экспериментального определения параметров $\lg i_0$ и α для электрохимического выделения водорода на различных металлах в растворе серной кислоты. Согласно проведенным исследованиям, природа катода может существенно изменять механизм выделения водорода и его лимитирующую ста-

дию. Однако независимо от этого, в таблице [1, п. 34.1] кинетика процессов во всех случаях характеризуется одними и теми же общими для процессов перехода заряда параметрами – $\lg i_0$ и α . Основным параметром, который отражает изменение кинетики процесса, является величина плотности тока обмена i_0 . Значения i_0 для различных металлов меняются в широких пределах. Величина коэффициента переноса α сохраняет примерно одно и то же значение, близкое к 0,5.

Таким образом, в сложных электродных реакциях экспериментальные значения плотности тока обмена i_0 и коэффициента переноса α могут содержать информацию не только собственно о процессе разряда-ионизации, но и о других возможных лимитирующих стадиях реакции. Учитывая простоту и информативность такого подхода, с него часто начинают анализ электродных реак-

ций. Заметим, что тафелевские участки на стационарных поляризационных кривых легко получить для относительно медленных электродных процессов перехода. Для более детального изучения кинетики быстрых процессов используют релаксационные или другие методы исследования (см. гл. 47 - 52) [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д.** Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Интеллект. 2008. 424 с.;
Lukomskiy Yu.Ya., Gamburg Yu.D. Physical-chemical bases of electrochemistry. Dolgoprudnyy: Intellect. 2008. 424 p. (in Russian).
2. **Феттер К.** Электрохимическая кинетика. М.: Химия. 1967. 856 с.;
Vetter K. Electrochemical kinetics. M.: Khimiya. 1967. 856 p. (in Russia).

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Зарифьянова М.З., Хуснутдинов И.Ш., Константинова А.В., Вафина С.Д., Гайфуллин А.А. Извлечение молибдена из отхода производства оксида пропилена	3
--	---

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Хамаганова Т.Н. Тройные бораты иттербия с барием и стронцием	10
Кожевникова Н.С., Садовников С.И., Урицкая А.А., Гусев А.И. Гомогенные и гетерогенные ионные равновесия свинца в водных растворах	13
Файн В.Я., Зайцев Б.Е., Рябов М.А. Изомерное строение 1-аминоантрахинона	18
Колосницын В.С., Кузьмина Е.В., Шеина Л.В., Карасева Е.В., Яковлева А.А. Определение содержания сульфидной серы в растворах полисульфидов лития в апротонных растворителях методом кислотно-основного титрования.....	22
Савельева Е.С., Алыков Н.М. Сравнение различных экстракционных систем при спектрофотометрическом методе определения фотосинтетических пигментов (ФСП) в листьях растений	26
Коренман Я.И., Мокшина Н.Я., Бычкова А.А. Экстракция фруктозы бинарными смесями гидрофильных растворителей	29
Лебедь А.Б., Краюхин С.А., Скороходов В.И., Набойченко С.С., Мальцев Г.И. Сорбция палладия и платины из азотнокислых растворов серебра	32
Тунин М.С., Персиянова М.А. Определение избыточной энергии Гиббса и коэффициентов активности компонентов растворов диметилсульфоксида в метаноле методом светорассеяния.....	36
Ахатова Г.Р., Сафарова И.В., Герчиков А.Я., Еникеев А.А. Кинетика взаимодействия производных урацила с пероксидом водорода.....	40
Федяева О.А. Совместная адсорбция диоксида углерода и водорода на поверхности твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$	43
Харитонцев В.Б., Андреев П.О. Фазовый состав продуктов взаимодействия самария с селеном	46
Белова Н.В., Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Зайцева И.Г., Зябко И.О., Краснов А.В., Кузьмина Н.П., Шлыков С.А. Масс-спектрометрическое изучение процессов парообразования некоторых β -дикетонатов скандия....	50
Яковлева А.А., Во Дай Ту Устойчивость суспензий на основе глины Трошковского месторождения.....	55
Буйклиский В.Д., Беспалов А.В. Стабилизация наноразмерных частиц серебра в спиртовом растворе полиэфира	59
Агарвал Т., Гупта К.А., Заиди М.Г.Х. Сравнительное исследование полимеризации винила при микроволновом облучении	62
Романова С.М., Мухетдинова А.М., Фридланд С.В. Модифицирование азотнокислых эфиров целлюлозы несимметричным диметилгидразином и его гидрамидами	68
Балашова К.А., Панов Ю.Т., Фридман О.А., Панкратов А.В. Изучение кинетики сшивки полиолефинов химическими сшивающими агентами.....	74

Усачёва Т.С., Карлюк М.В., Агеева Т.А., Койфман О.И.

Сопоставительные исследования свойств разбавленных растворов некоторых полимеров и сополимеров и порфиринопolyмеров на их основе76

Соснин Е.А., Абашев Г.Г.

Синтез и электрохимические исследования халконов, содержащих карбазольные и фенотиазиновые фрагменты с различными алкильными радикалами80

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (неорганических и органических веществ, теоретические основы)

Фесик Е.В., Заражевский В.И., Мальчиков Г.Д.

Ренийсодержащие катализаторы процессов для нейтрализации выхлопных газов автомобиля .

I. Каталитические системы на металлическом носителе83

Захарченко А.С., Алешина А.А., Козлова О.В.

Свойства пленкообразующих полимеров, используемых при отделке текстильных материалов87

Алеева С.В., Кокшаров С.А.

Исследование и описание изменения капиллярности льняной ткани в условиях ферментативной обработки91

Бессарабов А.М., Квасюк А.В., Чижук А.А., Заиков Г.Е.

Системный анализ инновационных ресурсов промышленности полимеров и пластмасс (1995-2009 гг.)95

Киселева Е.В., Марков В.В.

Исследование влияния способа приготовления смазочно-охлаждающих технологических средств на процессы резания металлов100

Натареев С.В., Венкин Е.Н., Натареев О.С.

Массоперенос в процессе сушки влажного материала при конвективном подводе теплоты104

Симаков Н.Н.

Сравнение двух методов учета поглощения теплового излучения при расчете нагревания тел108

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Мардашев Ю.С., Шавров А.Н.

Прямая оценка изменения энтропии через рН113

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.

Электроосаждение сплава цинк-никель из хлористоаммонийного электролита114

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Лукомский Ю.Я.

К анализу сложных электрохимических процессов116

CONTENTS

REVIEWS

Zarifyanova M.Z., Khusnutdinov I.Sh., Konstantinova A.V., Vafina S.D., Gaiyfullin A.A. Extraction of molybdenum from waste products of propylene oxide production	3
---	---

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Khamaganova T.N. Ternary borates of ytterbium with barium and strontium	10
Kozhevnikova N.S., Sadovnikov S.I., Uritskaya A.A., Gusev A.I. Lead homogeneous and heterogeneous ion equilibria in water solutions	13
Faiyn V.Ya., Zaitsev B.E., Ryabov M.A. Isomeric structure of 1-aminoanthraquinone	18
Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V., Sheina L.V., Karaseva E.V., Yakovleva A.A. Determination of sulphide sulphur content in lithium polysulphides solutions in aprotic solvents with method of acid-base titration	22
Savelieva E.S., Alykov N.M. Comparison of different extraction systems at spectrophotometric method of determination of photosynthetic pigments (PSP) in plant leaves.....	26
Korenman Ya.I., Mokshina N.Ya., Bychkova A.A. Fructose extraction with hydrophilic solvents mixtures	29
Lebed A.B., Krayukhin S.A., Skorokhodov V.I., Naboiychenko S.S., Maltsev G.I. Sorption of palladium and platinum from nitrate solutions of silver	32
Tunin M.S., Persiyanova M.A. Determination of Gibbs excess energy and activity coefficients of components of dimethyl sulfoxide solutions in methanol by light scattering method	36
Akhatova G.R., Safarova I.V., Gerchikov A.Ya., Enikeev A.A. Kinetics of interaction of uracyl derivatives with hydrogen peroxide	40
Fedyeva O.A. Joint adsorption of carbon dioxide and hydrogen on surface of solid solutions $Cd_xHg_{1-x}Te$	43
Kharitontsev V.B., Andreev P.O. Phase composition of interaction products of samarium with selenium.....	46
Belova N.V., Girichev G.V., Giricheva N.I., Zaitzeva I.G., Zyabko I.O., Krasnov A.V., Kuzmina N.P., Shlykov S.A. Mass-spectrometric study of scandium β -diketonates vaporization	50
Yakovleva A.A., Vo Dai Tu Stability of suspensions based on clay of Troshkovsky deposit.....	55
Buikliskiy V.D., Bepalov A.V. Stabilization of silver nanoparticles in alcoholic solution of polyether	59
Agarwal T., Gupta K.A., Zaidi M.G.H. Comparative investigation of vinyl polymerization under microwave irradiation	62
Romanova S.M., Mukhetdinova A.M., Fridland S.V. Modification of cellulose nitrate esters by asymmetrical dimethylhydrazine and its hydrazides	68
Balashova K.A., Panov Yu.T., Freedman O.A., Pankratov A.V. Study of cross-linking kinetics of polyolefines by chemical cross-linking agents	74

Usacheva T.S., Karlyuk M.V., Ageeva T.G., Koifman O.I.

Comparative studies of properties of dilute solutions of some polymers and co-polymers and porphyrine-polymers on their bases.....76

Sosnin E.A., Abashev G.G.

Synthesis and electrochemical studies of chalkiness containing phenothiazine and carbazole fragments with different alkyl radicals80

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.

Theoretical fundamentals)

Fesik E.V., Zarazhevskiy V.I., Mal'chikov G.D.

Rhenium-containing catalysts of processes for neutralization of exhaust gases of car. I. Catalytic systems on metal carrier.....83

Zakharchenko A.S., Aleshina A.A., Kozlova O.V.

Properties of film-forming polymers using at textile finishing87

Aleeva S.V., Koksharov S.A.

Investigation and description of capillarity change for linen fabric at enzyme treatment91

Bessarabov A.M., Kvasyuk A.V., Chizhuk A.A., Zaikov G.E.

System analysis of innovative resources95

Kiseleva E.V., Markov V.V.

Research of influence of preparation method of lubricating-cooling technological agents on metals cutting process100

Natareev S.V., Venkin E.N., Natareev O.S.

Mass transfer in drying process of moist material at convective feed of heat.....104

Simakov N.N.

Comparison of two methods for calculation of heat radiation absorption at calculation of bodies heating.....108

SHORT COMMUNICATIONS

Mardashev Yu.S., Shavrov A.N.

Direct evaluation of entropy change through pH113

Shekhanov R.F., Gridchin S.N.

Electro deposition of zinc-nickel alloy from ammonium chloride electrolytes.....114

LETTERS

Lukomskiy Yu.Ya.

On analysis of complex electro chemical processes116

А Б С Т Р А К Т С

**M.Z. ZARIFYANOVA, I.Sh. KHUSNUTDINOV, A.V. KONSTANTINOVA,
S.D. VAFINA, A.A. GAIYFULLIN**

EXTRACTION OF MOLYBDENUM FROM WASTE PRODUCTS OF PROPYLENE OXIDE PRODUCTION

The review on methods for recycling highly toxic industrial wastes of the propylene oxide obtaining process is presented. The ways of molybdenum recovery and the use of an organic part of a waste were considered.

Key words: molybdenum catalyst, epoxydat, propylene oxide, by-product, heavy fraction, alkaline waste, molybdenum-containing precipitate

T.N. KHAMAGANOVA

TERNARY BORATES OF YTTERBIUM WITH BARIUM AND STRONTIUM

The phases of variable composition were synthesized by solid-state reactions in the system of $Ba_{3-x}Sr_xYb(BO_3)_3$. The formation of two series of solid solutions was established using X-ray diffraction (Bruker D8 Advance diffractometer, λCuK_α radiation). The crystallographic parameters of ternary phases were determined.

Key words: ternary oxides systems, crystal structure, X – ray diffraction analysis, variable composition phases

N.S. KOZHEVNIKOVA, S.I. SADOVNIKOV, A.A. URITSKAYA, A.I. GUSEV

LEAD HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS ION EQUILIBRIA IN WATER SOLUTIONS

The analysis of formation conditions of metal hydroxide and sulfide in an aqueous solution for a system “ $Pb^{2+} - H_2O$ ” was carried out. This system was analyzed taking into account the formation of multinuclear hydroxide complexes. The concentrations fields for stable fo

rmation of $Pb(OH)_2$ and PbS were calculated for solutions containing hydroxide and citrate complexes of lead (II). The proposed calculation method is applicable to other chalcogenide systems containing metal ions which form both single- and multinuclear hydroxide complexes.

Key words: ionic equilibria, lead ions multinuclear hydroxide complex, system “ $Pb^{2+} - H_2O$ ”, calculation of formation conditions for $Pb(OH)_2$ and PbS

V.Ya. FAIYN, B.E. ZAITSEV, M.A. RYABOV

ISOMERIC STRUCTURE OF 1-AMINOANTHRAQUINONE

The explanation of reasons of significant diferencies in electronic absorption spectra of 1-amino-anthraquinones in identical media was proposed. The results of quantum-chemical and correlational analysis indicate the possibility of existence of 1-amino-9,10- and 9-amino-1,10-anthraquinones. For each of them the tautomeric transformations to imines and trans-conformers without intermolecular H-bonds occur.

Key words: 1-aminoanthraquinone, absorption electronic spectra, isomerism, rotating isomerism, tautomerization, quantum-chemical calculations, correlation analysis

V.S. KOLOSNITSYN, E.V. KUZMINA, L.V. SHEINA, E.V. KARASEVA, A.A. YAKOVLEVA **DETERMINATION OF SULPHIDE SULPHUR CONTANT IN LITHIUM POLYSULPHIDES SOLUTIONS IN APROTONIC SOLVENTS WITH METHOD OF ACID-BASE TITRATION**

The opportunity of measurement of sulphide sulphur in lithium polysulphide solutions in aprotionic dipolar solvents and electrolyte systems on their base by a method of direct and back acid-base titration with potentiometric indication of endpoint was studied. Errors of determination of sulphide sulphur in the solutions of lithium polysulphides by the method of direct acid-base titration were shown to be 20÷25% whereas by the method of back acid-base titration to be 2÷3%. The large errors of determination of content sulphide sulphur in the lithium polysulphide solutions by the method of back acid-base titration were explained by a slowness of hydrolysis reactions of lithium polysulphide during titration.

Key words: acid-base titration, potentiometric indication, sulphide sulphur, lithium polysulphides, aprotionic solvents

E.S. SAVELIEVA, N.M. ALYKOV

COMPARISON OF DIFFERENT EXTRACTION SYSTEMS AT SPECTROPHOTOMETRIC METHOD OF DETERMINATION OF PHOTOSYNTHETIC PIGMENTS (PSP) IN PLANT LEAFS

The comparison of methods of pre – treatment of a vegetative material was carried out for the purpose of determination of content of photosynthetic pigments (PSP) by spectrophotometry. The extraction by a mixture of eluents allows extracting pigments from material plants more completely. The systems under study the hexane – ethanol (1:1) mixture is the most optimal.

Key words: photosynthetic pigments (PSP), allocation methods, determination methods

Ya.I. KORENMAN, N.Ya. MOKSHINA, A.A. BYCHKOVA

FRUCTOSE EXTRACTION WITH HYDROPHILIC SOLVENTS MIXTURES

The distribution coefficients (D) of fructose in systems of binary mixtures of hydrophilic solvents - ammonium sulphate – water were established. The dependence of D on the composition of solvent mixtures has a synergistic nature. Synergetic coefficients were calculated.

Key words: fructose, extraction, hydrophilic solvents, salting-out agents, chromatography

A.B. LEBED, S.A. KRAYUKHIN, V.I. SKOROKHODOV, S.S. NABOIYCHENKO, G.I. MALTSEV
SORPTION OF PALLADIUM AND PLATINUM FROM NITRATE SOLUTIONS OF SILVER

The sorption of palladium and platinum ions from nitrate solutions on vinyridine anionite VP-1P was revealed to proceed on two mechanisms: ion-exchange one and by means of a complexation.

Key words: sorption, ionite, nitrate solutions, platinum, palladium, complex compounds

M.S. TUNIN, M.A. PERSIYANOVA

DETERMINATION OF GIBBS EXCESS ENERGY AND ACTIVITY COEFFICIENTS OF COMPONENTS OF DIMETHYL SULFOXIDE SOLUTIONS IN METHANOL BY LIGHT SCATTERING METHOD

The Rayleigh's scattering relative factor (R^V) and depolarization degree (Δ_V) of scattered light were measured at different temperature for the methanol-dimethyl sulfoxide system. Results of measurements were used for determination of excess Gibbs's energy and activity coefficients of solution components.

Key words: light-scattering method, dimethyl sulfoxide, Gibbs's energy, activity coefficients, enthalpy, entropy

G.R. AKHATOVA, I.V. SAFAROVA, A.Ya. GERCHIKOV, A.A. ENIKEEV

KINETICS OF INTERACTION OF URACYL DERIVATIVES WITH HYDROGEN PEROXIDE

Kinetics of hydrogen peroxide interaction with number of uracyls were studied in water and 1,4-dioxane. Bimolecular rate constants and activation parameters of this reaction were determined.

Key words: uracyl derivatives, bimolecular rate constant, hydrogen peroxide

O.A. FEDYAEVA

JOINT ADSORPTION OF CARBON DIOXIDE AND HYDROGEN ON SURFACE OF SOLID SOLUTIONS $Cd_xHg_{1-x}Te$

With attraction of IR-spectroscopy and volumetric methods the joint adsorption of carbon dioxide and hydrogen on semi-conductor catalysts CdTe and $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ was studied. The hydrogenation of carbon dioxide was shown to proceed through a step of formation of superficial formate complex, products of decomposition of which are CO, CO₂, H₂ and H₂O. Mainly shock mechanism of joint adsorption of gases was established. The carbon dioxide was the most active component in a mixture of carbon dioxide and hydrogen. Schemes of catalytic hydrogenation of carbon dioxide on the CdTe and $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ were offered.

Key words: adsorption, active sites, adsorption mechanism, catalytic hydrogenation

V.B. KHARITONTSEV, P.O. ANDREEV

PHASE COMPOSITION OF INTERACTION PRODUCTS OF SAMARIUM WITH SELENIUM

An interaction of metallic samarium with dispersity of 0.01 mm with selenium in a sealed tube takes place in the range of 570 - 1270 K. This leads to the formation of layers in the particles of phase: SmSe, Sm₃Se₄, Sm₂Se₃, SmSe₂. For ratios of 1Sm: 2Se in isothermal conditions the SmSe₂ (100%) is formed at 770 K, 1070 K, 1270 K. For the initial ratio of samarium: selenium the following phases are formed: 2Sm: 3Se- γ -Sm₃Se₄-Sm₂Se₃ Th₃P₄-type, $a = 0.8820$ nm; 3Sm:4Se- γ -Sm₃Se₄, $a = 0.8925$ nm; 1Sm:1Se - SmSe (45%) NaCl-type, $a = 0.620$ nm and γ - Sm₃Se₄-Sm₂Se₃ - 40%, $a = 0.8861$ nm at 1270 K. The α -Sm₂Se₃ of low-temperature modification was obtained at 1070 K.

Key words: samarium selenides, phase composition, temperature ranges, phase interaction, diselenide dissociation

**N.V. BELOVA, G.V. GIRICHEV, N.I. GIRICHEVA, I.G. ZAITZEVA, I.O. ZYABKO,
A.V. KRASNOV, N.P. KUZMINA, S.A. SHLYKOV**

MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF SCANDIUM β -DIKETONATES VAPORIZATION

The Knudsen effusion method with mass spectrometric monitoring of vapor composition in the frame of second law of thermodynamics the sublimation enthalpies were determined for scandium beta-diketonates: (I) acetylacetonate $\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, (II) dipivaloylomethanate $\text{Sc}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2)_3$, (III) pivalyltrifluoroacetate $\text{Sc}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{F}_3)_3$ and (IV) hexafluoroactylacetonate $\text{Sc}(\text{C}_5\text{HO}_2\text{F}_6)_3$. The following values were obtained (kcal/mol): 28.5(5) (I) , 25.1(11) (II) , 25.2(5) (III) , 27.1(9) (IV).

Key words: metal β -diketonates, scandium acetylacetonate, scandium pivaloylacetonate, scandium pivaloyltrifluoroacetate, scandium hexafluoroacetylacetonate, mass spectrometric study, sublimation molar enthalpy

A.A. YAKOVLEVA, VO DAI TU

STABILITY OF SUSPENSIONS BASED ON CLAY OF TROSHKOVSKY DEPOSIT

The characteristics of clay of Troshkovsky deposit located to Irkutsk region were studied. The stability of its suspensions depending on the electrolyte additives of sodium, magnesium and aluminum sulfates was investigated. The thresholds of cations coagulation were determined and the influence of anion type on the threshold value was established.

Key words: clay, clay minerals, kaolin, suspension stability, coagulation threshold

V.D. BUIKLISKIY, A.V. BESPALOV

STABILIZATION OF SILVER NANOPARTICLES IN ALCOHOLIC SOLUTION OF POLYETHER

The formation process of silver nano particles in alcoholic solution of polyether was investigated. The prepared sols were characterized by UV-vis spectroscopy and scanning electron microscopy.

Key words: silver nano particles, polyether, stabilization, alcoholic solution, reduction

S.M. ROMANOVA, A.M. MUKHETDINOVA, S.V. FRIDLAND

MODIFICATION OF CELLULOSE NITRATE ESTERS BY ASYMMETRICAL DIMETHYLHYDRAZINE AND ITS HYDRAZIDES

The interaction of cellulose nitrate with asymmetrical dimethylhydrazine and carboxylic acid hydrazides was studied. The most probable pathways of reactions were established on the base of physical-chemical studies.

Key words: cellulose nitrate, nitrate group replacement, asymmetrical dimethylhydrazine, carboxylic acid hydrazides, nitrate group saponification

K.A. BALASHOVA, Yu.T. PANOV, O.A. FREEDMAN, A.V. PANKRATOV

STUDY OF CROSS-LINKING KINETICS OF POLYOLEFINS BY CHEMICAL CROSS-LINKING AGENTS

The possibility of applying the Brabender plastograph for studying the high pressure polyethylene cross-linking was considered. The influence of foam agent– azodicarbonamide on process of cross-linking in the presence of dicumyl peroxide and novoperoxide-BP40 was studied. Analytical dependencies of relative degree of cross-linking on concentration of cross-linking agent were obtained.

Key words: polyethylene, cross-linking, Brabender plastograph, cross linking agents

T.S. USACHEVA, M.V. KARLYUK, T.G. AGEeva, O.I. KOIFMAN

COMPARATIVE STUDIES OF PROPERTIES OF DILUTE SOLUTIONS OF SOME POLYMERS AND CO-POLYMERS AND PORPHIRINE-POLYMERS ON THEIR BASES

The properties of diluted solutions of poly-4-vinylpyridine, a co-polymer of styrene and 2-vinylpyridine as well as products of their interaction with tetraphenylporphyrin of zinc (ZnTPhP) were investigated. It is shown, that the introduction of ZnTPhP in polymer macromolecule doesn't change the character of interaction of the macromolecular coil with solvent (DMFA). As the initial polymers as products of their modification form the solutions refer to systems with the lower critical temperature of dissolution.

Key words: dilute solutions, polymers, styrene co-polymers

E.A. SOSNIN, G.G. ABASHEV

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF CHALKINESS CONTAINING PHENOTHIAZINE AND CARBAZOLE FRAGMENTS WITH DIFFERENT ALKYL RADICALS

The series of chalkiness containing the carbazole and phenothiazine fragments which were not described before were synthesized. The electrochemical behaviour of the newly prepared compounds in acetonitrile was studied with the cyclic voltammetry method.

Key words: chalkiness, carbazole, phenothiazine, cyclic voltammetry

E.V. FESIK, V.I. ZARAZHEVSKIY, G.D. MAL'CHIKOV

RHENIUM-CONTAINING CATALYSTS OF PROCESSES FOR NEUTRALIZATION OF EXHAUST GASES OF CAR. I. CATALYTIC SYSTEMS ON METAL CARRIER

In the study with a method of autoclave thermolysis of water solutions of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ and NH_4ReO_4 the samples of catalysts on the steel metal carrier (Pt-Re/stainless steel, Pd-Re/stainless steel) were obtained. The catalytic activity of laboratory samples for the model processes of oxidation of hydrocarbons (propane, *n*-hexane) was studied. Results can be used as a base for creation of new high efficient rhenium-containing catalysts which are not inferior to similar platinum-containing catalysts.

Key words: rhenium, heterogeneous catalysts, platinum metals, metal carrier, hydrothermal synthesis, catalytic autoneutralizer, hydrocarbons oxidation

A.S. ZAKHARCHENKO, A.A. ALESHINA, O.V. KOZLOVA

PROPERTIES OF FILM-FORMING POLYMERS USING AT TEXTILE FINISHING

Properties of polymers using at a modification of textile materials and determining new qualitative parameters of processed fabrics were considered. The comparison of Russian production polymeric preparations with respect to their suitability for fabrics finishing was carried out. The base principles of polymeric modifiers choice was shown for various kinds of textile materials finishing.

Key words: polymer, acrylate, deformation, elasticity, film forming

S.V. ALEEVA, S.A. KOKSHAROV

INVESTIGATION AND DESCRIPTION OF CAPILLARITY CHANGE FOR LINEN FABRIC AT ENZYME TREATMENT

The necessity of complex use of amylolytic and pectolytic enzymes at biopreparation of linen fabric before bleaching was based. The regularity which reflects the influence of removal of fat-and-oil compounds, starch and polyuronide compounds on attainable level of fabric capillarity and cooperativity presence in the action of endogenous depolymerase of amylase and pectinase complexes was obtained. The synergism is due to elimination of steric obstacles for biocatalyst action on corresponding substrate polymers which appear at a penetration of starch into the structure of binding agents in linen complexes at the step of yarn dressing.

Key words: linen fabric, polymers biocatalized destruction, enzymes activity, capillarity, regressive analysis

A.M. BESSARABOV, A.V. KVASYUK, A.A. CHIZHUK, G.E. ZAIKOV

SYSTEM ANALYSIS OF INNOVATIVE RESOURCES

The system analysis of specific weight of innovative resources of polymers and plastics industry in Russian economics was carried out. The main indicators of innovative activity of polymers and plastics industry leading enterprises for 1995-2009 were analyzed in the most important information categories.

Key words: system analysis, innovative resources, mathematical modeling, polymers and plastics industry

E.V. KISELEVA, V.V. MARKOV

RESEARCH OF INFLUENCE OF PREPARATION METHOD OF LUBRICATING-COOLING TECHNOLOGICAL AGENTS ON METALS CUTTING PROCESS

The special technology of technological liquids preparation for metals processing with cutting is proposed. As a result it is possible to obtain liquids with high technological parameters.

Key words: cavitation, dispersity, tools stability, surface roughness

S.V. NATAREEV, E.N. VENKIN, O.S. NATAREEV
MASS TRANSFER IN DRYING PROCESS OF MOIST MATERIAL AT CONVECTIVE
FEED OF HEAT

By means of a method of Laplace integrated transformations the analytical solutions of tasks on moisture removal from material were found for chamber dryer of flowing type for periods of constant and dropping drying rate. The model adequacy was checked using clay drying as an example.

Key words: drying, chamber dryer, mathematical model

N.N. SIMAKOV
COMPARISON OF TWO METHODS FOR CALCULATION OF HEAT RADIATION ABSORPTION
AT CALCULATION OF BODIES HEATING

The analytical and numerical comparison of two methods for the calculation of heat radiation absorption by liquid and solid bodies during their heating was carried out. The first method was simplified. The second one was more complicated but this method is correct from viewpoint of mathematics and physics. The justification of the first method was confirmed. The conditions and details of its application were specified.

Key words: calculation methods comparison, heat radiation absorption, bodies heating

Yu.S. MARDASHEV, A.N. SHAVROV
DIRECT EVALUATION OF ENTROPY CHANGE THROUGH pH

On the base of numerical experiments simulating the penetration of ions through the structured membrane the entropy change was shown to be proportional to pH.

Key words: entropy, structured membrane, solution pH, Brownian motion

R.F. SHEKHANOV, S.N. GRIDCHIN
ELECTRO DEPOSITION OF ZINC-NICKEL ALLOY FROM AMMONIUM
CHLORIDE ELECTROLYTES

Processes of electro deposition of zinc-nickel alloy from electrolyte with ammonium chloride were investigated. The possibility of obtaining the good-quality electroplating was shown at current densities from 0.5 to 5.0 A/dm².

Key words: electrodeposition, electrolyte, zinc, nickel

Yu.Ya. LUKOMSKIY
ON ANALYSIS OF COMPLEX ELECTRO CHEMICAL PROCESSES

The letter aim is to show that in complex electrode reactions the rates of elementary consecutive processes are interconnected in the general case. That processes can be described with reaction parameters of discharge-ionization at various elementary limiting steps.

Key words: electrochemical processes, electrode reactions, limiting step

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "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 (не более 10 строк), 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. 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 ЯЗЫКЕ, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ - НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ. 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>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

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**.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**