T 56 (8)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

УДК 664.657:577.15

Н.В. Степычева, П.Н. Кучеренко

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АМИЛОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ЗАМЕДЛЕНИЯ РЕТРОГРАДАЦИИ КРАХМАЛА*

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

Представлен обзор литературных источников, посвященных проблеме замедления ретроградации крахмала. Процесс ретроградации рассмотрен на примере черствения хлеба. Описаны наиболее значимые механизмы черствения; названы основные способы сохранения свежести изделий. В статье рассмотрены также различные аспекты применения ферментных препаратов с амилолитической активностью для замедления ретроградации крахмала и сохранения свежести хлеба.

Ключевые слова: ретроградация, свежесть, черствение, ферментный препарат, амилаза

Ретроградация крахмала, а также способы ее замедления стали предметом ряда исследований, в которых она изучалась на примере крахмальных клейстеров и паст [1, 2]. Общеизвестным является факт, что этот процесс лежит в основе черствения хлеба. Установлено, что изменения, протекающие в коллоидных системах, содержащих крахмал, и в хлебе при его хранении, практически идентичны [3, 4]. Однако с точки зрения практики наиболее интересны работы, посвященные замедлению ретроградации крахмала с целью сохранения свежести хлеба. В данной статье рассмотрены механизмы процесса черствения хлеба, а также различные аспекты применения ферментных препаратов с амилолитической активностью для его замедления.

Проблема сохранения свежести хлеба изучается уже более 150 лет и по-прежнему не потеряла своей актуальности [5]. Статистическими исследованиями установлено, что в странах с высоким уровнем потребления хлеба потери, вызванные непродолжительными сроками сохранения свежести изделий, достигают 10-15% объема произведенной продукции [6]. Быстрое усыхание и черствение изделий является наиболее распространенной причиной ухудшения их товарных свойств. При этом хлеб теряет мягкость, повышается крошковатость мякиша, снижается его эластичность, теряется вкус и аромат, присущие свежему изделию; корка теряет блеск и хрупкость; слои мякиша, находящиеся под коркой, становятся сухими и жесткими [7]. Причиной подобных изменений служит целый ряд сложных процессов, протекающих с различной скоростью и касающихся основных компонентов хлебного мякиша [8].

Несмотря на то, что механизм черствения кажется всесторонне изученным, единая теория, в полной мере раскрывающая сущность этого процесса, до сих пор не сформирована. На сегодняшний день основными факторами, определяющими изменения текстуры мякиша при хранении, считаются ретроградация крахмала и перераспределение влаги между крахмалом и клейковиной [9-11], а также между частями изделия (перемещение влаги от центра мякиша к корке) [12-14]. Кроме того, изучены изменения в белковой части мякиша, отмечена роль липидов и водорастворимых пентозанов [15-18] (табл. 1). Существуют версии, учитывающие не только изменения биополимеров мякиша, но и взаимодействия между ними [19, 20].

Во время хранения наблюдается образование водородных связей между гидроксильными группами (–OH) цепочек амилозы и аминогруппами (–NH₂) белковых молекул, а также непосредственно между цепочками амилозы [5, 21].

^{*} Обзорная статья

Предположения о роли структурных компонентов хлеба в процессе черствения [20]

Tuble 1. As	sumptions on a role of bread structural components in the process of nardening [20]
Вещество	Роль в черствении
	Постепенный переход крахмала из аморфного состояния в кристаллическое играет важную
	роль в процессе черствения
1. Крахмал	Степень кристаллизации крахмала и жесткость мякиша не имеют прямой зависимости,
	таким образом, можно предположить, что кристаллизация крахмала – не единственная
	причина черствения
	Амилопектин оказывает сильное влияние на процесс черствения, т.к. нагревание хлеба
11 Амилопектин	до 50 °С (температура плавления амилопектина) может вернуть изделию свежесть
	Ретроградация амилопектина является важной составляющей процесса черствения, однако
	не только она обусловливает изменения в текстуре
	Амилоза участвует в процессе черствения лишь в первые сутки хранения хлеба, поэтому
	ее роль может только дополнять роль амилопектина
1.2. Амилоза	Реорганизация внутригранулярной амилозы увеличивает жесткость крахмальных
	зерен при хранении
	Определенную роль играет агрегирование амилозы и амилопектина
	Взаимодействия крахмала и глютена между собой играют немаловажную роль в процессе
2. Белок	черствения
(глютен)	Изменение подвижности полимерных цепей обусловлено изменениями в состоянии белка
	и/или перераспределением влаги внутри мякиша
	Водорастворимые и нерастворимые пентозаны увеличивают сжимаемость мякиша,
3 Пентораны	но не влияют на скорость черствения
J. Henrosanbi	Хлеб, богатый арабиноксиланами, отличается большей скоростью ретроградации крахмала
	из-за высокой влажности, несмотря на то, что изначально он мягче, чем контрольный образец
4. Липиды	Липиды муки и жировые продукты в рецептуре изделий способны замедлять черствение

Большинством исследователей главная роль в черствении хлеба отводится ретроградации крахмала как основного компонента хлеба, составляющего до 70% сухих веществ готовых изделий [10, 22, 23]. При выпечке крахмальные зерна набухают и частично клейстеризуются с поглощением воды, выделяемой коагулирующими белками. При этом крахмал переходит из кристаллического состояния в аморфное [24, 25]. Во время хранения происходит обратный переход его в кристаллическое состояние, который называется ретроградацией. Понятие о ретроградации было впервые введено Л. Линде, эта идея была развита и экспериментально подтверждена рядом исследователей (И. Катц, Р. Керр, С. Ким, Б. Д'Апполониа и др.) [26]. Т. Шоч и Д. Френч предложили модель, описывающую обратимое при нагревании агрегирование амилопектина в качестве основной причины черствения хлеба [27]. При этом изменениям в амилозной фракции придается гораздо меньшее значение. Предполагается, что ретроградация амилозы происходит только в первые сутки хранения, а дальнейшее увеличение жесткости происходит при участии амилопектина [14, 28, 29]. Таким образом, принимая во внимание большое значение углеводно-амилазного комплекса при черствении, именно воздействие на крахмал можно считать наиболее перспективным методом сохранения свежести хлеба.

Замедлить процесс черствения можно введением некоторых видов дополнительного сырья [30, 31], усовершенствованием способов приготовления теста [32, 33], подбором оптимального режима выпечки [34, 35], выбором рационального режима хранения готовых изделий [36, 37]. Однако проведение подобных мероприятий не всегда осуществимо и целесообразно [38].

Более эффективной мерой по замедлению черствения хлеба является применение хлебопекарных улучшителей [22, 39]. В частности, можно замедлить ретроградацию крахмала внесением в тесто веществ, повышающих гидрофильные свойства мякиша – модифицированных крахмалов, декстринов, камедей и т.п. [40-44]. Поверхностноактивные вещества способствуют улучшению физико-механических свойств мякиша хлеба, образуя комплексы с амилозой [45-47].

Существенного увеличения сроков сохранения свежести хлеба можно добиться использованием ферментных препаратов. Главным действующим компонентом таких добавок являются ферменты – биохимические катализаторы белковой природы, способные ускорять химические реакции [22]. Для хлебопекарной промышленности наибольшее значение имеют следующие классы ферментов: гидролазы, оксидо-редуктазы и трансферазы [48]. Добавление ферментных препаратов позволяет направленно воздействовать на основные структурные компоненты муки и теста (крахмал, белки, пентозаны, липиды), регулируя, таким образом, свойства теста и ход технологического процесса. Главными задачами, решаемыми с помощью ферментов, являются: сокращение производственного цикла за счет интенсификации процессов тестоприготовления, стабилизация свойств сырья, получение хлеба стабильно высокого качества, способного дольше сохранять свою свежесть [49, 50].

Исследованию воздействия различных видов ферментов на скорость черствения хлеба посвящено множество работ, как в России, так и за рубежом. Изучены возможности продления свежести изделий при использовании препаратов с амилазной, протеиназной, ксиланазной активностью, а также некоторых других. Наиболее эффективными в этом отношении большинством исследователей признаны амилолитические ферментные препараты [10, 51].

Амилолитические ферменты относятся к классу гидролаз и катализируют реакции гидролиза крахмала – растительного полисахарида сложного строения, состоящего из 13-30% амилозы и 70-85% амилопектина [25, 52, 53]. В зависимости от типа разрываемой связи и ее расположения в молекуле субстрата ферменты данного семейства делятся на несколько видов: α - и β -амилазы, глюкоамилаза (или амилоглюкозидаза), пуллуланаза, изоамилаза и некоторые другие [48, 54]. Механизм воздействия амилолитических ферментов на крахмал представлен на рис. 1.



– нередуцирующий мономер,
 – редуцирующий концевой мономер,
 – α-1,4-глигозидная связь, | – α-1,6-гликозидная связь

Рис. 1. Схема гидролиза крахмала амилолитическими ферментами разных видов: *1* – α-амилаза, *2* – мальтогенная амилаза, *3* – β-амилаза, *4* – глюкоамилаза, *5* – пуллуланаза [50].

Fig. 1. Scheme of starch hydrolysis by various starch degrading enzymes: \bigcirc – non-reducing monomer, \bigcirc – reducing terminal monomer, $-\alpha$ -1,4- glycosidic bond; $|-\alpha$ -1,6- glucosidic bond; $|-\alpha$ -amylase, 2 – maltogenic amylase, 3 – β - amylase, 4 – amyloglucosidase, 5 – pullulanase [50]

Препараты с амилолитической активностью широко используются в хлебопечении для корректировки хлебопекарных свойств муки [24]. Ферментативное воздействие на крахмал способствует увеличению количества сахаров в тесте, что приводит к интенсификации процесса брожения, усилению газообразования на этапе окончательной расстойки и на ранних стадиях выпечки. В свою очередь, это приводит к увеличению объема изделий, улучшению пористости и текстуры мякиша [55, 56]. Наиболее часто для повышения качества хлеба и продления срока его хранения применяют препараты α-амилазы.

α-*Амилаза* (КФ 3.2.1.1) – фермент, вызывающий неупорядоченное гидролитическое расщепление α-1,4-гликозидных связей крахмала с

образованием низкомолекулярных декстринов. Фермент α-амилаза имеет выраженное сродство к гликозидным связям, удаленным от конца молекулы, являясь типичным эндо-действующим ферментом с преобладающим декстринизирующим эффектом [48, 57]. В результате его действия в процессе брожения и выпечки происходит изменение структуры и свойств крахмала, а также накопление низкомолекулярных продуктов гидролиза, что сказывается как на реологических свойствах теста [58], так и на особенностях текстуры мякиша хлеба и их изменениях с течением времени [59].

Исследованию возможностей использования α-амилазы для сохранения свежести хлеба посвящено множество работ, и их эффективность была доказана экспериментально, однако теоретическое обоснование подобного действия фермента до сих пор остается спорным вопросом.

Замедление черствения хлеба большинством исследователей объясняется изменениями в структуре и свойствах крахмала под действием αамилаз [60, 61]. Частичный гидролиз амилопектина с образованием соединений меньшей молекулярной массы позволяет снизить скорость его ретроградации и уменьшить размеры образующихся при этом кристаллов [62]. Кроме того, под действием эндо-ферментов происходит разрыв крахмальных цепей, связывающих кристаллы крахмала между собой, что сопровождается ослаблением структуры мякиша в целом и как следствие - более высокими показателями сжимаемости при хранении. В свою очередь, гидролитическое расщепление цепей амилозы увеличивает их подвижность и ускоряет их ассоциирование. В результате образуется более прочная сеть, внутри которой дальнейшие перестроения молекул биополимеров и взаимодействия между ними затруднены и протекают с меньшей скоростью [63].

Вместе с тем, в ряде работ большое внимание уделяется продуктам гидролиза крахмала – низкомолекулярным декстринам со степенью полимеризации 19-24, способным замедлять ретроградацию амилопектина и затруднять взаимодействия между биополимерами мякиша хлеба, обусловливающие увеличение его жесткости [64].

Технологические свойства ферментов в отношении повышения качества продукции и сроков сохранения свежести во многом определяются их происхождением [65]. В хлебопекарном производстве используются, в основном, грибные и бактериальные α-амилазы, для каждого вида характерны свои оптимальные условия действия. Для решения задач сохранения свежести хлеба большое значение имеет температура инактивации приме-

няемого фермента, поскольку этот показатель определяет глубину гидролиза крахмала [11, 66].

Известно, что грибная α-амилаза, обладая более низкой термостабильностью по сравнению с бактериальной, проявляет максимальную активность в температурном диапазоне 40-50°С, т.е. до начала клейстеризации крахмала. Таким образом, к моменту, когда крахмал станет доступен для действия ферментов, активность грибной амилазы (и, соответственно, ее эффективность) будет невысока [50].

Напротив, термостабильная бактериальная амилаза может сохранять свою активность и при 80-110°С (т.е. даже после выпечки) [67], предотвращая таким образом ретроградацию крахмала и агрегацию его структурных компонентов, но за счет накопления растворимых декстринов может придать хлебу избыточную влажность и липкость, что недопустимо для некоторых видов изделий [14, 54].



Рис. 2. Влияние температуры на активность (А, %) α-амилаз различного происхождения: *1* – грибная α-амилаза; *2* – зерновая α-амилаза; *3* – бактериальная α-амилаза; *4* – бактериальная ITS α-амилаза, полученная продуцированием генетически

модифицированных штаммов [52, 68] Fig. 2. The effects of temperature on the activity (A, %) of αamylases of different origin: *I* – fungal α-amylase; *2* – cereal αamylase; *3* – bacterial α-amylase; *4* – bacterial ITS α-amylase obtained from genetically modified strains [52, 68]

Установлено, что эффективность α-амилаз различного происхождения для замедления кристаллизации крахмала снижается в ряду: бактериальная > грибная > зерновая [28]. В связи с этим, в последнее десятилетие велись активные поиски путей получения бактериальных ферментов с пониженной температурой инактивации. Получены α-амилазы бактериального происхождения «средней термостабильности» (Intermediate Thermostable Amylase), максимальная активность которых наблюдается при 65-70°С. В процессе получения хлеба они достигают оптимальной активности при температуре клейстеризации крахмала (или немного ранее) и инактивируются на заключительных стадиях выпечки (рис. 2) [68, 69].

Показано, что добавление препарата αамилазы, полученной продуцированием штамма *Bacillus megaterium*, увеличивает срок сохранения свежести изделий на 15-33% [70]. Возможно также снижение температуры инактивации путем получения композиций из препаратов разного происхождения [5, 22, 26].

Особое место среди амилолитических ферментов занимает *мальтогенная амилаза* (КФ 3.2.1.133), являющаяся изоферментом α-амилазы [56, 69]. Бактериальная мальтогенная амилаза обладает, в основном, осахаривающей способностью. Она гидролизует крахмал до мальтозы и мальтоолигосахаридов, занимая промежуточную позицию между экзо- и эндодействующими ферментами и сочетая их свойства (табл. 2) [10, 50, 55].

Однако в отличие от α-амилазы, она воздействует преимущественно на внешние ветви амилопектина, укорачивая их, но не нарушая целостность крахмальных зерен и не разрывая связи между ними. Таким образом, достигается замедление ретроградации амилопектина при минимальном негативном воздействии на реологические свойства теста, характерном для α-амилаз [71-73].

Высокая эффективность мальтогенной амилазы в отношении сохранения свежести хлеба объясняется также ее способностью гидролизовать крахмал с получением специфических продуктов - мальтоолигосахаридов со степенью полимеризации 3-9, которые обладают способностью замедлять кристаллизацию крахмала [74-76]. Предполагается, что именно эти олигомеры имеют наиболее подходящие размеры, чтобы удерживать молекулы воды вокруг молекул крахмала и тем самым служить помехой при взаимодействиях крахмала с белками клейковины. Мальтоза оказалась менее эффективной в этом отношении по причине ее относительно небольших размеров и как следствие - высокой подвижности молекул и меньшей влагоудерживающей способности [77-78].

Таблица 2

		8	~	
Вид фермента и его происхождение	Действие	Термостабильность	Смягчающий эффект	Воздействие на упругость
_			(сжимаемость)	(эластичность)
Грибная α-амилаза (Aspergillus oryzae)	Главным образом, эндогенное	Низкая	+	Очень ограниченное
Грибная α-амилаза (Aspergillus niger)	Главным образом, эндогенное	Средняя	+	Малое
Бактериальная α- амилаза (<i>Bacillus</i> <i>amyloliquefaciens</i>)	Эндогенное	Высокая	++++	Негативное
Бактериальная ITS α-амилаза (Bacillus megaterium)	Эндогенное	Средняя	++++	Положительное
Бактериальная мальто- генная амилаза (Bacillus stearothermophilus)	Экзо- и эн- догенное	Средняя	+++	Положительное
Зерновая β-амилаза (из пшеницы)	Экзогенное	Низкая	+	Малое

Эффективность амилаз различного происхождения для сохранения свежести хлеба [50] *Table 2.* The amylases efficiency of various origins for bread freshness conservation [50]

Важным свойством бактериальной мальтогенной амилазы является ее пониженная термостабильность [64]. Фермент проявляет максимальную активность при температуре 60-70°С и инактивируется на заключительных стадиях выпечки, обеспечивая интенсивный гидролиз крахмала без риска передозировки препарата и получения изделий с влажным липким мякишем [79].

В настоящее время проводится большое

количество исследований по изучению влияния ферментных препаратов различных марок на сохранение свежести хлеба [80-81]. Амилолитическими препаратами отечественного производства являются Амилоризин П10Х грибного происхождения (*Aspergillus oryzae*) и Амилосубтилин Г10Х бактериального происхождения (*Bacillus subtilis*). Их добавление в тесто позволяет замедлить процесс черствения хлеба до 48 часов [26]. Но в настоящее время эти препараты не находят широкого применения в хлебопекарной промышленности – предпочтение отдается препаратам зарубежного производства. К ним относится ферментный препарат Новамил датской фирмы Novozymes, разработанный специально для сохранения свежести хлеба [51]. Это очищенная мальтогенная амилаза, которая продуцируется штаммом *Bacillus stearothermophilus*, полученным генно-инженерным методом. При использовании препаратов в производстве хлебобулочных изделий из пшеничной муки свежесть изделий можно сохранить до 72 часов при хранении в упаковке [82-85].

Изучив действие мальтогенной амилазы препарата Новамил 1500MG и α-амилазы препарата BAN ученые Швейцарской высшей технической школы (г. Цюрих) [63] обнаружили, что мальтогенная амилаза увеличивала начальную мягкость хлеба и уменьшала скорость черствения, тогда как использование α-амилазы препарата BAN способствовало лишь снижению скорости черствения [62, 86].

Несмотря на то, что амилолитические ферменты других видов не используются так широко, как α-амилазы, они тоже могут применяться для сохранения свежести хлеба. В частности, фермент пуллуланаза (КФ 3.2.1.41) гидролизует α-1,6-гликозидные связи крахмала, отделяя, таким образом, боковые цепи разветвленных молекул амилопектина. Увеличение атакуемости молекул наблюдается в отношении частично гидролизованного полисахарида [48]. В связи с этим, предложено использовать термостабильную пуллуланазу бактериального происхождения в сочетании с бактериальной или зерновой α-амилазой с целью снижения негативного эффекта, связанного с образованием разветвленных декстринов и - как следствие - получением изделий с влажным липким мякишем [51, 87]. Пуллуланаза быстро гидролизует декстрины, не оказывая воздействия непосредственно на амилопектин, и устраняет проблемы, связанные с использованием α-амилазы [57].

В отличие от α -амилазы, глюкоамилаза (КФ 3.2.1.3) и β -амилаза (КФ 3.2.1.2) являются типичными экзо-действующими ферментами, катализируя последовательное отщепление от молекулы субстрата β -глюкозы и мальтозы соответственно [48]. Деятельность этих ферментов способствует повышению содержания в тесте сбраживаемых углеводов, усилению газообразования и, следовательно, увеличению объема изделий и срока сохранения их свежести [26, 64]. Замедление черствения также связывают с ферментативным воздействием на внешние боковые цепи амилопектина. Отщепление молекул мальтозы или глюкозы препятствует взаимодействию молекул амилопектина между собой и снижает скорость его ретроградации [88]. Целесообразно использовать данные ферменты в сочетании с α-амилазами [54].

Поскольку β-амилаза содержится в пшеничной муке в достаточных количествах, в качестве добавки фермент практически не используют [52]. Зато ферментные препараты глюкоамилазы выпускаются как в России, так и за рубежом [89]. Эффективность глюкоамилазы и препаратов на ее основе для сохранения свежести хлеба заявлена в нескольких патентах [90, 91] и подтверждена в исследованиях [92-93].

Таким образом, несмотря на то, что механизмы, лежащие в основе процесса черствения хлеба, до сих пор до конца не выяснены, уже предложено множество способов его замедления. Среди них применение ферментных препаратов с амилолитической активностью является наиболее эффективным методом, получившим широкое распространение в промышленности. Энзимные технологии, в отличие от каких либо других приемов, не только сокращают длительность процессов, повышают качество продукции, но и экологичны.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Keetels C.J. A.M., Oostergetel G.T., Van Vliet T. // Carbohydrate Polymers. 1996. V. 30. N 1. P. 61-64.
- 2. Keetels C.J. A.M., Van Vliet T., Walstra P. // Food Hydrocolloids. 1996. V. 10. N 3. P. 355-362.
- Zobel H.F., Kulp K. The staling mechanism. Baked Goods Freshness: Technology, Evaluation and Inhibition of Staling. New York: Marcel Dekker. 1996. P. 1-64.
- 4. Vodovotz Y., Vittadini E., Sachleben J.R. // Carbohydrate Research. 2002.V. 337. N 2. P. 147-153.
- 5. Gray J.A., Bemiller J.N. // Comprehensive Reviews in Food Science and Safety. 2003. V. 2. N 1. P. 1-21.
- Spiecher G., Brummer J.-M. Baked Goods // Biotechnology: 12-volume comprehensive treatise. V. 9. Enzymes, Biomass, Food and Feed. Weinheim: VCH. 1995. 804 p.
- 7. Gellynck X., Kuhne B., Van Bockstaele F., Van de Walle D., Dewettinck K. // Appetite. 2009. V. 53. N 1. P. 16-23.
- 8. **Hallberg L.M., Chinachoti P.** // Journal of Food Science. 2002. V. 67. N 3. P. 1092-1096.
- 9. Slade L., Levine H. // CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 1991.V. 30. N 2-3. P. 115-360.
- 10. Goesaert H., Slade L., Levine H., Delcour J.A. // Journal of Cereal Science. 2009. V. 50. N 3. P. 345-352.
- Dragsdorf R. D. Varriano-Marston E. // Cereal Chemistry. 1980. V. 57. N 5. P. 310-314.
- Baik M.-Y. Chinachoti P. // Cereal chemistry. 2000. V. 77. N 4. P. 484-488.
- 13. **Ribotta P.D., Le Bailc A.** // LWT Food Science and Technology. 2007. V. 40. N 5. P. 879-884.
- Eliasson A.-C., Larsson K. Cereals in Breadmaking: A Molecular Colloidal Approach. New York: Marcel Dekker. 1993. 376 p.
- 15. **Courtin C.M., Delcour J.A.** // Journal of Cereal Science. 2002. V. 35. N 3. P. 225-243.

- Kim S.K., D'Appolonia B.L. // Cereal Chemistry. 1997. V. 54. N 2. P. 207-229.
- 17. Wang L., Miller R.A., Hoseney R.C. // Cereal Chemistry. 1998. V. 75. N 2. P. 629-633.
- Chinachoti P. Preventing Bread Staling. Bread Making: Improving Quality. Cambridge: Woodhead Publishing. 2003. P. 541-552.
- Schiraldi A., Fessas D. Mechanism of staling: An overview. Bread Staling. Boca Raton, Florida: CRC Press. 2000. P. 1-17.
- Lai H.-M., Lin T-C. Bakery Products: Science and Technology. Bakery Products: Science and Technology. Oxford: Blackwell Publishing. 2006. P. 3-69.
- Hug-Iten S., Handschin S., Conde-Petit B., Escher F. // Food Science and Technology. 1999.V. 32. N 5. P. 255-260.
- Пучкова Л.И., Поландова Р.Д., Матвеева И.В. Технология хлеба, кондитерских и макаронных изделий. Ч. 1. Технология хлеба. СПб.: ГИОРД. 2005. 559 с.; Puchkova L.I., Polandova R.D., Matveeva I.V. Technology of bread, pastry and macaroni foods. Part 1. Technology of bread. SPb.: GIORD. 2005. 559 p. (in Russian).
- 23. Xie F. The study of bread staling using visible and nearinfrared reflectance spectroscopy. PhD thesis. Manhattan: Kansas State University. 2002. 104 p.
- Goesaert H., Brijs K., Veraverbeke W.S., Courtin C.M., Gebruers K., Delcour J.A. // Trends in Food Science and Technology. 2005. V. 16. N 1-3. P. 12-30.
- Tester R. F., Karkalas X. Qi. // Journal of Cereal Science. 2004. V. 39. N 2. P. 151-165.
- Горячева А.Ф., Кузьминский Р.В. Сохранение свежести хлеба. М.: Легкая и пищевая промышленность. 1983. 240 с.;

Goryacheva A.F., Kuzminskiy R.V. Bread freshness keeping. M.: Legkaya i pishchevaya promyshlennost. 1983. 240 p. (in Russian).

- Imberty A., Buleon A., Tran V., Perez S. // Starch. 2006.
 V. 43. N 10. P. 375-384.
- Pateras I.M. C. Bread spoilage and staling. Technology of Breadmaking. Berlin: Springer. 2007. P. 275-298.
- Ribotta P.D., Cuffini S., León A.E., Añón M.C. // European Food Research and Technology. 2004. V. 218. N 3. P. 219-223.
- Artan M.Y., Ariffin A.A., Chern B.H., Karim R., Man Y.C., Chin N.L. // World Applied Sciences Journal. 2010. V. 10. N 2. P.121-128.
- Lodia A., Abduljalilb A. M., Vodovotz Y. // Magnetic Resonance Imaging. 2007. V. 25. N 10. P. 1449-1458.
- Gómez M., Oliete B., Pando V., Ronda F., Caballero P.A. // European Food Research and Technology. 2008. V. 226. N 6. P. 1379-1387.
- Ауэрман Л.Я. Технология хлебопекарного производства. СПб.: Профессия. 2005. 415 с.;
 Auerman L.Ya. Technology of breadmaking. SPb.: Professya. 2005. 415 p. (in Russian).
- 34. Le-Bail A., Boumali K., Jury V., Ben-Aissa F., Zuniga R. // Journal of Cereal Science. 2009. V. 50. N 2. P. 235-240.
- Patel B.K., Waniska R.D., Seetharaman K. // Journal of Cereal Science. 2005.V. 42. N 2. P. 173-184.
- 36. Романов А.С., Давыденко Н.И., Шатнюк Л.Н., Матвеева И.В., Позняковский В.М. Экспертиза хлеба и хлебобулочных изделий. Качество и безопасность. Новосибирск: Изд-во Сиб. ун-та. 2007. 278 с.;

Romanov A.S., Davydenko N.I., Shatnyuk L.N., Matveeva I.V., Poznyakovskiy V.M. Examination of bread and bakery products. Quality and safety. Novosibirsk: Sib. Univ. Izd. 2007. 278 p. (in Russian).

- Sahi S.S., Little K. Quality Control. Bakery Products: Science and Technology. Oxford: Blackwell Publishing. 2006. P. 319-336.
- Lent P.J., Grant L.A. // Cereal Chemistry. 2001.V. 78. N 5. P. 619-624.
- Матвеева И.В. // Пищевые ингредиенты, сырье и добавки. 2000. № 1. С. 28-31;
 Matveeva I.V. // Pischevye 9ngredient, syr'yo I dobavki. 2000. N 1. P. 28-31 (in Russian).
- Tian Y.Q., Li Y., Jin Z.Y., Xu X.M., Wang J.P., Jiao A.Q., Yu B., Talba T. // Thermochimica Acta. 2009.V. 489. N 1-2. P. 22-26.
- 41. Guarda A., Rosell C.M., Benedito C., Galotto M.J. // Food Hydrocolloids. 2004. V. 18. N 2. P. 241-247.
- 42. Kohajdová Z., Karovičová J. // Chemical Papers. 2009. V. 63. N 1. P. 26-38.
- Angioloni A., Collar C. // Journal of Food Engineering. 2009.V. 91. N 4. P. 526-532.
- 44. Davidou S., Le Meste M., Debever E., Bekaert D. // Food Hydrocolloids. 1996. V. 10. N 4. P. 375-383.
- 45. Chung O.K., Pomeranz Y., Finney K.F. // Cereal Chemistry. 1978. V. 55. N 5. P. 598-618.
- Sawa K., Inoue S., Lysenko E., Edward N.M., Preston K.R. // Food Chemistry. 2009. V. 115. N 3. P. 884-890.
- Gómez M., Del Real S., Rosell C.M., Ronda F., Blanco C.A., Caballero P.A. // European Food Research and Technology. 2004. V. 219. N 2. P. 145-150.
- Грачева И.М., Кривова А.Ю. Технология ферментных препаратов. М.: Элевар. 2000. 512 с.; Gracheva I.M., Krivova A.Yu. Technology of enzymatic agents. M.: Elevar. 2000. 512 p. (in Russian).
- Степычева Н.В. Технология хлеба, кондитерских и макаронных изделий. Ч. 1. Основы технологии хлебопекарного производства. Иваново: ИГХТУ. 2005. 152 с.;
 Stepycheva N.V. Technology of bread, pastry and macaroni foods. Part 1. Foundation of breadmaking technology. Ivanono: ISUCT. 2005. 152 p. (in Russian).
- Van Oort M. Enzymes in bread making. Enzymes in Food Technology. Chichester: Wiley-Blackwell. 2009. P. 103-143.
- Jemli S., Ben Messaoud E., Ayadi-Zouari D., Naili B., Khemakhem B., Bejar S. // Biochemical Engineering Journal. 2007. V. 34. N 1. P. 44-50.
- Williams T., Pullen G. Functional Ingredients. Technology of Breadmaking. Berlin: Springer. 2007. P. 51-91.
- 53. Чешкова А.В., Белякова Т.Н., Козлов В.А., Чешкова В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 73-76;
 Cheshkova A.V., Belyakova T.N., Kozlov V.A., Cheshkova V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 73-76 (in Russian).
- Van der Maarel M.J.E.C., Van der Veen B., Uitdehaag J.C.M., Leemhuis H., Dijkhuizen L. // Journal of Biotechnology. 2002. V. 94. N 2. P. 137-155.
- Bowles L.K. Amylolytic enzymes. Baked Goods Freshness: Technology, Evaluation and Inhibition of Staling. New York: Marcel Dekker. 1996. P. 105-129.
- Капрельянц Л.В. // Харчова наука і технологія. 2009. № 1. С. 34-38;
 Каргеl'yants L.V. // Kharchova nauka i tekhnologiya. 2009.
- N 1. P. 34-38 (in Russian).
- Gupta R., Gigras P., Mohapatra H., Goswami V.K., Chauhan B. // Process Biochemistry. 2003. V. 38. N 11. P. 1599-1616.
- Sanz Penella J.M., Collar C., Haros M. // Journal of Cereal Science. 2008. V. 48. N 3. P. 715-721.

- Blaszczak W., Sadowska J., Rosell C.M., Fornal J. // European Food Research and Technology. 2004. V. 219. N 4. P. 348-354.
- 60. Duedahl-Olesen L., Zimmermann W., Delcour J.A. // Cereal Chemistry. 1999.V. 76. N 2. P. 227-230.
- 61. Gerrard J.A., Every D., Sutton K.H., Gilpin M.J. // Journal of Cereal Science. 1997. V. 26. N 2. P. 201-209.
- Hug-Iten S., Escher F., Conde-Petit B. // Cereal Chemistry. 2003. V. 80. N 6. P. 654-661.
- 63. Hug-Iten S., Escher F., Conde-Petit B. // Cereal Chemistry. 2001. V. 78. N 4. P. 421-428.
- 64. Goesaert H., Gebruers K., Courtin C. M., Brijs K., Deleour J.A. Enzymes in Breadmaking. Bakery Products : Science and Technology. Oxford: Blackwell Publishing. 2006. P. 337-364.
- Hopek M., Ziobro R., Achremowicz B. // ACTA Scientiarum Polonorum – Technologia Alimentaria. 2006. V. 5. N 1. P. 97-106.
- 66. Bijttebier A., Goesaert H., Delcour J.A. // Biomacromolecules. 2007. V. 8. N 3. P. 765-772.
- 67. Lagrain B., Leman P., Goesaert H., Delcour J.A. // Food Research International. 2008.V. 41. N 8. P. 819-827.
- 68. Maeda T., Hashimoto T., Minoda M., Tamagawa S., Morita N. // Cereal Chemistry. 2003.V. 80. N 6. P. 722-727.
- 69. Aehle W. Enzymes in Industry: Production and Applications. Weinheim: Wiley-VCH. 2007. 508 p.
- Hebeda R.E., Bowles L.K., Teague W.M. // Cereal Foods World. 1991.V. 36. P. 619-624.
- Goesaert H., Leman P., Bijttebier A. Delcour J.A. // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2009. V. 57. N 6. P. 2346-2355.
- Leman P., Goesaert H., Vandeputte G.E., Lagrain B., Delcour, J.A. // Carbohydrate Polymers. 2005. V. 62. N 3. P. 205-213.
- Leman P., Goesaert H., Delcour J.A. // Food Hydrocolloids. 2009. V. 23. N 1. P. 153-164.
- Defloor I., Delcour J. A. // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1999. V. 47. N 2. P. 737-741.
- 75. **Durán E., León A., Barber B., de Barber C.B.** // European Food Research and Technology. 2001.V. 212. N 2. P. 203-207.
- Rojas J.A., Rosell C.M., de Barber C.B. // European Food Research and Technology. 2002. V. 212. N 3. P. 364-368.
- Biliaderis C.G. Structures and Phase Transitions of Starch Polymers // Polysaccharide Association Structures in Food. New York: Marcel Dekker. 1998. P. 57-169.
- Min B.C., Yoon S.H., Kim J.W., Lee Y.W., Kim Y.B., Park K.H. // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1998. V. 46. N 2. P. 779-782.

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии

- Nagarajan D.R., Rajagopalan G., Krishnan C. // Applied Microbiology and Biotechnology. 2006. V. 73. N 3. P. 591-597.
- Armero E., Collar C. // Journal of Cereal Science. 1998. V. 28. N 2. P. 165-174.
- Rosell C.M., Haros M., Escriva C., de Barber C.B. // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2001. V. 49. N 6. P. 2973-2977.
- Колупаева Т.Г. // Хлебопечение России. 2005. № 6. С. 22-23;
 Kolupaeva T.G. // Khlebopechenie Rossii. 2005. N 6. P. 22-

Kolupaeva 1.G. // Kniebopecnenie Rossii. 2005. N 6. P. 22-23 (in Russian).

- Матвеева И.В., Колупаева Т.Г., Ланшин Н.А., Матвеева Е.С. // Хлебопродукты. 2006. № 3. С. 46-47;
 Matveeva I.V., Kolupaeva T.G., Lanshin N.A., Matveeva E.S. // Khleboprodukty. 2006. N 3. Р. 46-47 (in Russian).
- 84. Матвеева И.В., Колупаева Т.Г., Ланшин Н.А., Матвеева Е.С. // Кондитерское и хлебопекарное производство. 2008. № 4. С. 21-23;
 Matveeva I.V., Kolupaeva T.G., Lanshin N.A., Matveeva E.S. // Konditerskoe i khlebopekarnoe proizvodstvo. 2008. N 4. P. 21-23 (in Russian).
- 85. Матвеева И.В., Колупаева Т.Г. // Хлебопекарное и кондитерское производство. 2002. № 5. С. 1-3; Matveeva I.V., Kolupaeva T.G. // Khlebopekarnoe i konditerskoe proizvodstvo. 2002. N 5. P. 1-3 (in Russian).
- Hug-Iten S. Staling of bread and bread model systems role of starch and amylases. PhD thesis. Zurich: Swiss Federal Institute of Technology. 2000. 147 p.
- 87. Carroll J.O., Boyce C.O.L., Wong T.M., Starace C.A. USA Patent N 4654216.
- Wursch P., Gumy D. // Carbohydrate Research. 1994. V. 256. N 1. P. 129-137.
- 89. Матвеева И.В. // Пищевая промышленность. 2005. № 5. С. 20-23;

Matveeva I. V. // Pishchevaya promyshlennost. 2005. N 5. P. 20-23 (in Russian).

- 90. Van Eijk J.H. Patent USA N 5023094.
- 91. Vidal F.D., Gerrity A.B. Patent USA N 4160848.
- 92. Колупаева Т., Клевец М. // Хлебопродукты. 2010. № 5. С. 39-41;
- Kolupaeva T., Klevets M. // Khleboprodukty. 2010. N 5. P. 39-41 (in Russian).
- Шарова Н.Ю. // Пищевые ингредиенты, сырье и добавки. 2006. № 1. С. 47-48;
 Sharova N.Yu. // Pishchevye ingredienty, syr'yo i dobavki. 2006. N 1. P. 47-48 (in Russian).

T 56 (8)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

УДК 547.461; 547.462.1

Т.А. Бобова*, Е.С. Кулешова*, А.А. Шетнев**, А.В. Колобов*, Г.Г. Красовская*, В.В. Плахтинский*

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРИЗВОДНЫХ ЦИКЛОГЕКСАН-1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(*Ярославский государственный технический университет, **Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского) e-mail: plakhtinskiyvv@ystu.ru

Исследована реакция дегидрирования производных циклогексан-1,2-дикарбоновых кислот под действием брома. В зависимости от условий реакции были получены производные фталевых либо 1-циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот.

Ключевые слова: дегидрирование, производные, циклогексан-1,2-дикарбоновые кислоты, 1-циклогексен-1,2-дикарбоновые кислоты, фталевые кислоты

Вицинальные дикарбоновые кислоты и их ангидриды, ввиду своей доступности и наличия комплекса полезных свойств, находят широкое применение в полимерной химии, производстве лекарственных препаратов, пигментов, жидких кристаллов, синтезе фталоцианинов, металлокомплексов и других материалов [1].

Представляло интерес изучить реакции дегидрирования производных циклогексан-1,2-дикарбоновых кислот. При этом возможно 1,2-дегидрирование с образованием производных 1-циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот либо полное дегидрирование (ароматизация) с образованием производных фталевых кислот.

Методы 1,2-дегидрирования, известные из литературы, сложны и требуют труднодоступных реагентов. Так, 1,2-дегидрирование диметилцикло-2-гексан-1,2-дикарбоната проводили циклогексилизопропиламидом лития в растворе тетрагидрофурана при -78 °C с последующим добавлением йода, выход продукта составил 56 % [2]. Авторы работы [3] получили ангидрид 1-циклогексен-1,2дикарбоновой кислоты с выходом 84 % из соответствующего производного циклогексана действием Me₃SiOSO₂CF₃ и Et₃N в абсолютном эфире с последующей обработкой Br₂ в дихлорметане в присутствии Bu₄NBr.

В настоящей работе исследована реакция 1,2-дегидрирования производных циклогексан-1,2-дикарбоновых кислот **Іа-**г бромом в присутствии катализатора (Kat) – третичного амида, согласно следующей схеме:



Реакцию проводили при перемешивании и нагревании до 120-170 °С в течение 3-5 ч при соотношении реагентов I:Br₂:Kat = 1:1,05-1,10:0,05-0,10, моль. По окончании реакции продукты **Па**-д выделяли перегонкой при пониженном давлении либо перекристаллизацией.

При использовании ДМФА в качестве катализатора в реакционной массе наблюдалось образование *N*-метилимидов соответствующих дикарбоновых кислот в количестве 3-7 %, а также продуктов 1,2,3,4,5,6-дегидрирования (ароматизации) – производных фталевых кислот (7-10 %).

Селективно реакция протекала в присутствии *N*-метил-2-пирролидона (*N*-МП). Условия проведения процесса и результаты синтеза представлены в таблице. Выходы продуктов **Па-д** составили 70-87 %.

Таблица

Дегидрирование производных циклогексан-1,2-дикарбоновых кислот

Table. Dehydrogenation of cyclohexane-1,2-dicarboxylic acids derivatives

Суб- страт	X / R / R'	Br ₂ , моль	<i>T</i> , ⁰C	<i>t</i> , ч	Про- дукт	Выход, %
Ia	O/H/H	0,110	120-155	3	IIa	80
Ia	O/H/H	0,330	120-155	5	IIIa	73
Іб	O/Me/H	0,110	100-145	3	Пб	87
Іб	O/Me/H	0,330	100-145	8	Шб	84
Ів	NH/Me/H	0,110	120-155	3	Пв	74
Ів	NH/Me/H	0,330	120-155	5	Шв	82
IΓ	O/Ph/H	0,110	120-170	3,5	IIг	73
IΓ	O/Ph/H	0,330	120-170	5	Шг	70
Ід	O/Ph/Me	0,110	120-170	5	Πд	73

Примечание: Загрузка: I – 0,100 моль, *N*-метил-2пирролидон – 0,005 моль, Br₂

Note: Load: I – 0.100 mole, N-methyl-2-pyrrolidone – 0.005 моль, Br_2

Реакция 1,2-дегидрирования протекала, по-видимому, через присоединение Br_2 к енольной форме карбонилсодержащего субстрата I, отщепления HBr с образованием производного 1бромциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты и последующим термическим дегидробромированием. 2-Циклогексеновый изомер, даже если он образовывался [4], переходил в условиях процесса в 1-изомер ввиду большей термодинамической устойчивости последнего [5, 6].

Стоит отметить, что попытка подвергнуть 2,3-дегидрированию производное норборнанового ряда – ангидрид бицикло[2.2.1]гептан-2,3-дикарбоновой кислоты закончилась неудачей. Это можно объяснить препятствием, создаваемым метиленовым мостиком, присоединению брома на первой стадии.

Ароматизацию производных **Іа-г** проводили при использовании трех и более эквивалентов брома в аналогичных вышеописанным условиях с использованием *N*-МП в качестве катализатора (таблица). Выходы производных фталевых кислот **Ша-г** составили 70-84 %.

В данном случае, видимо, происходило образование производных 1-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (**Па-г**), присоединение Br₂ по двойной связи и дидегидробромирование. Ароматизация легко протекала также при нагревании ангидрида 3,4-дибромциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты с каталитическим количеством *N*-МП в аналогичных условиях.

В результате были разработаны методы дегидрирования ангидридов и имидов циклогексан-1,2-дикарбоновых кислот бромом в присутствии *N*-метил-2-пирролидона, синтезированы соответствующие производные 1-циклогексен-1,2-дикарбоновых либо фталевых кислот.

ЭКПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ангидриды Іг, Ід синтезировали по методике [7], имид Ів – по методике [8]. Остальные реактивы – коммерческие («Acros»).

Спектры ЯМР ¹Н растворов образцов в ДМСО-D₆ и CDCl₃ записывали на спектрометре «Bruker MSL-300». ИК спектры записывали на ИК-Фурье RX1». Масс-спектры – на хроматомассспектрометре «Clarus-500» с газовым хроматографом («Perkin Elmer»).

Ангидрид 1-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (IIa). В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капилляром для ввода азота и термометром, загружали 15,40 г (0,100 моль) ангидрида 1-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (Ia) и 0,48 мл (0,50 г, 0,005 моль) *N*-МП. Нагревали смесь в токе азота до 120 °С и по каплям приливали 17,60 г (0,11 моль) Br₂. Реакционную массу нагревали до 155 °С и выдерживали при перемешивании в течение 3 ч. Реакционную массу затем подвергали перегонке при пониженном давлении (водоструйный насос) в токе азота. Получили 12,16 г (80 % от теории) ангидрида IIa – белая масса с т. пл. 70-71 °С (лит. 72 °С [3]). Найдено, %: С 63,01; Н 5,31. С₈Н₈О₃. Вычислено, %: С 63,16; Н 5,26. ИКС, см⁻¹ 1847, 1756 (C=O). ЯМР ¹Н (400 МГц, ДМСО), м.д.: 2.35 (4Н, d, J = 2,2 Гц), 1.76 (4H, d, J = 2,2 Гц). Масс-спектр $(\Im Y, 70 \ \Im B), m/z \ (I_{\text{OTH}} \ (\%)): 152 \ (25) \ [\text{M}^+]; 153 \ (1,9)$ 108 (71), 80 (48) 79 (100), 63 (4), 52 (33) [M⁺+1].

Производные **Пб-г** получали аналогично, условия приведены в таблице. По окончании процесса продукты реакции (**Па, Пб**) перегоняли при пониженном давлении, а продукты (**Пв-г**) кристаллизовали из подходящего растворителя.

Ангидрид 4-метил-1-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (IIб): масло. (лит. масло [9]). Найдено, %: С 65,51; Н 5,81. С₉Н₁₀О₃. Вычислено, %: С 65,06; Н 6,02. ИКС, см⁻¹: 1846, 1773(С=О). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн} (%)): 165 (87), 150 (20), 122 (43), 106 (22), 94 (24), 85 (25), 79 (56), 65(16), 52 (30) [M⁺].

Имид 4-метил-1-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (IIв): т. пл. 168-170 °С (АсОН). Найдено, %: С 65,92; Н 6,24. С9Н₁₁NO₂. Вычислено, %: С 65,45; Н 6,67; N 8,48. ИКС, см⁻¹: 3219 (N-Н), 1765, 1708 (С=О). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{ОТН} (%)):165 (87), 150 (20), 124 (100), 122 (43), 107 (20), 93 (17), 79 (30), 52 (76) [M⁺].

Ангидрид 4-фенил-1-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (Пг): т. пл. 164-167 °С (PhMe-CHCl₃). Найдено, %: С 73,94; Н 4,99. С₁₄Н₁₂О₃. Вычислено, %: С 73,68; Н 5,26. ИКС, см⁻¹: 1699 (С=О). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн} (%)): 228 [M⁺]. Ангидрид 4-метил-4-фенил-1-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (Пд): т. пл. 120-121°С (PhMe-CHCl₃). Найдено, %: С 73,98; Н 6,86. С₁₅Н₁₆О₃. Вычислено, %: С 73,77; Н 6,56. ИКС, см⁻¹: 1846, 1772(С=О). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн} (%)):242 (13), 243 (1) [M⁺+1]; 214 (10), 118 (100), 103 (10), 77 (11), 51 (8) [M⁺+1].

Фталевый ангидрид (IIIа): т. пл. 129-130 °С (лит. 131 °С [10]). Найдено, %: С 64,67; Н 2,87. С₈Н₄О₃. Вычислено, %: С 64,86; Н 2,70.

4-Метилфталевый ангидрид (Шб): т. пл. 89-91 °С (лит. 92 °С [10]). Найдено, %: С 66,51; Н 3,61. С₉Н₆О₃. Вычислено, %: С 66,67; Н 3,70; N 8,64

4-Метилфталимид (Шв): т. пл. 194-196 (лит. 196 °С [10]). Найдено, %: С 66,86; Н 4,55. С₉H₇NO₂. Вычислено, %: С 67,08; Н 4,35

Ангидрид **3,4-бифенилдикарбоновой ки**слоты (Шг): т. пл. (лит. 140-141 °С [10]). Найдено, %: С 74,89; Н 3,79. С₁₄Н₈О₃. Вычислено, %: С 75,00; Н 3,57.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колобов А.В. Вицинальные дикарбоновые кислоты: синтез, структура, свойства. Дис. ... д.х.н. Ярославль. ЯГХТУ. 2007. 281 с.;

Кафедра органической химии

Kolobov A.V. Vicinal dicarboxylic acids: synthesis, structure, properties. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Yaroslavl. YASTU. 2007. 281 p. (in Russian).

- 2. Wheeler T.R., Craig T.A., Morland R.B., Ray J.A. // Synthesis. 1987. N 10. P. 883-887.
- Kates M.J., Schauble J.H. // J. Org. Chem. 1995. V. 60. N 21. P. 6676-6677.
- 4. Wilkening D., Mundy B.F. // Synt. Commun. 1984. V. 14. N 3. P. 227-238.
- Bailey M.E., Amstutz E.D. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. N 15. P. 3828–3830.
- 6. Li S., Fang X., Wang Z., Yang Y., Li Y. // Synth. Commun. 1993. V. 23. N 14. P. 2051-2054.
- Шетнев А.А., Кулешова Е.С., Колобов А.В., Бобова Т.А., Овчинников К.Л., Плахтинский В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 44-46; Shetnev A.A., Kuleshova E.S., Kolobov A.V., Bobova T.A., Ovchinnikov K.L., Plakhtinskiy V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 11. P. 44-46 (in Russian).
- Шарунов В.С., Филимонов С.И., Маковкина О.В., Абрамов И.Г., Плахтинский В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 94-95; Sharunov V.S., Filimonov S.I., Makovkina O.V., Abramov I.G., Plakhtinskiy V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 4. P. 94-95 (in Russian).
- Wicks Z.W., Daly O.W., Lack H. // J. Org. Chem. 1947. V. 12. N 5. P. 713-717.
- Словарь органических соединений. / Под. ред. Хейльброна И., Бэнбери Г.М. М.: Иностр. лит-ра. Т. І-ІІІ. 1949; с. 1072
 Dictionary of organic compounds. / Ed. Heilbron I., Bunbury H.M. London. 1946. (in Russian).

УДК 547.239.2

С.В. Байков, Г.Г. Красовская, А.А. Баканова, Е.Р. Кофанов

ОКИСЛЕНИЕ 5-АЛКИЛ- И 5-ЦИКЛОАЛКИЛ-3-ФЕНИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: sergei.v.baikov@yandex.ru

Рассмотрено окисление 5-алкил-3-фенил-1,2,4-оксадиазолов и 5-циклоалкил-3фенил-1,2,4-оксадиазолов. Алициклические и алифатические группы линейного строения устойчивы в реакциях окисления. Продукты окисления 5-изопропил-3-фенил-1,2,4оксадиазола зависят от реагентов и условий.

Ключевые слова: 1,2,4-оксадиазол, окисление

В последние годы 1,2,4-оксадиазолы стали активно применяться в медицинской химии как биоизостеры амидов и эфиров, пиптидомиметики, защитные группы в синтезе амидинов. Известно, что многие физиологически активные молекулы содержат в своей структуре 1,2,4-оксадиазольный цикл [1-2].

Ранее мы изучили окисление 3-арил-5метил-1,2,4-оксадиазолов [3]. Было установлено, что метильная группа в 5-положении 1,2,4-оксадиазольного цикла крайне устойчива к действию окисляющих агентов и взаимодействует только с концентрированными водными растворами перманганата калия при высоких (около 100 °C) температурах. Даже в подобных условиях конверсия исходного 1,2,4-оксадиазола за 10 часов не превышала 50 %.

В настоящей работе мы сообщаем об окислении 1,2,4-оксадиазолов, в пятом положении которых находятся алкильные и циклоалкильные заместители.

Синтез 5-этил-3-фенил-1,2,4-оксадиазола **3** проводили нагреванием бензамидоксима **2** в избытке пропионового ангидрида. Остальные 1,2,4оксадиазолы **4-7** получали взаимодействием **2** с хлорангидридами соответствующих карбоновых кислот в пиридине.



Были использованы три окислительных метода: водный раствор перманганата калия с добавлением гидроксида калия, бихромат калия в присутствии серной кислоты и жидкофазное окисление кислородом с применением смешанного катализатора, состоящего из ацетата кобальта (II) и бромида натрия.

Из пяти рассмотренных субстратов только 5-изопропил-3-фенил-1,2,4-оксадиазол 4 подвергался окислению. В водном растворе перманганата калия образовывалась смесь бензойной кислоты 9 и 3-фенил-1,2,4-оксадиазол-(4Н)-она 8 аналогично 5метилзамещенным (схема 2) [3]. Однако в остальных случаях активность существенно отличалась: соединение 4 легко окислялось бихроматом калия в присутствии серной кислоты. Реакцию первоначально проводили в растворе уксусной кислоты при 80°С. Продуктами реакции, согласно данным хроматомасс-спектрометрии, являлись соединение 8 и кислота 10, а также был зафиксирован сложный эфир 11, который, вероятно, образуется в результате этерификации промежуточного спирта уксусной кислотой (схема 2). Замена уксусной кислоты избытком серной позволила избежать образования эфира 11, однако в остальном состав продуктов окисления не изменился.

Остальные субстраты (соединения **3**, **5-7**) были инертны к действию всех трех окислительных систем.



Поскольку алкильные и циклоалкильные группы за редким исключением (изопропильная группа) в пятом положении 1,2,4-оксадиазольного цикла устойчивы к действию разнообразных окислительных реагентов, можно сделать вывод, что метод окисления не пригоден для синтеза 1,2,4-оксадиазол-5-ил карбоновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензамидоксим 2 получали по методике [4]. Синтез 5-алкил-3-фенил-1,2,4-оксадиазолов 3-7

Методика синтеза 5-этил-3-фенил-1,2,4оксадиазола. В колбе, снабженной обратным водяным холодильником, растворяли 5 г (0,037 моль) амидоксима бензойной кислоты в 11 см³ пропионового ангидрида. Раствор нагревали при 110-120°С в течение 5 ч, затем реакционную смесь выливали в воду. Экстрагировали 3×10 см³ хлористого метилена, сушили сульфатом магния, растворитель удаляли при пониженном давлении. Выход 5-этил-3-фенил-1,2,4-оксадиазола, желтой маслянистой жидкости, составил 5,9 г (92%). ГХ-МС (m/z; I_{0TH} , %): 174 (M⁺, 40), 119 (100), 103 (16), 91 (29), 77 (10), 64 (11), 51 (10). ¹Н ЯМР спектроскопия (δ , м.д.; *J*, Гц): 1,36 (3H, т., *J* =); 2,94 (2H, м.); 7,52 (3H, м) 8,01 (2H, м.).

Методика синтеза 5-изопропил-3-фенил-1,2,4-оксадиазола. В колбе, снабженной обратным водяным холодильником, растворяли 5 г (0,037 моль) амидоксима бензойной кислоты в 20 см³ пиридина и приливали 4,8 см³ (0,0445 моль) хлорангидрида 2-метилпропановой кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 5 ч, затем разбавляли 80 см³ 1 N раствора соляной кислоты. Экстрагировали 3 х 10 см³ хлористого метилена, сушили сульфатом магния, растворитель удаляли при пониженном давлении. Выход 5-изопропил-3фенил-1,2,4-оксадиазола, желтой маслянистой жидкости составил 5,1 г (73 %). ГХ-МС (m/z; I_{отн}, %): 188 (М⁺, 32), 119 (100), 103 (14), 91 (27), 77 (12), 64 (14), 51 (9). ¹Н ЯМР спектроскопия (б, м.д.; *J*, Гц): 1,35 (6Н м.); 3,25-3,30 (1Н, м. уш.); 7,52 (3Н, м.); 7,97 (2Н, м.).

По этой методике были получены следующие соединения.

5-Пентил-3-фенил-1,2,4-оксадиазол, желтая маслянистая жидкость, выход 6,2 г (78 %). ГХ-МС (m/z; I_{отн}, %): 216 (M⁺, 39), 187 (17), 173 (48), 160 (82), 119 (100), 108 (95), 104 (14), 103 (21), 91 (40), 77 (22), 64 (25), 55 (48). ¹Н ЯМР спектроскопия (δ , м.д.; *J*, Гц): 0,90 (3H, т., *J* = 7,0); 1,36 (4H, м.); 1,81 (2H, м.); 2,95 (2H, т., *J* = 7,6); 7,53 (3H, м) 8,00 (2H, м.).

5-Циклогексил-3-фенил-1,2,4-оксадиазол, желтая маслянистая жидкость, выход 6,4 г (76 %). ГХ-МС (m/z; I_{отн}, %): 228 (M⁺, 35), 173 (20), 160 (64), 119 (100), 104 (38), 103 (21), 91 (44), 82 (73), 77 (22), 67 (67), 64 (29), 55 (67). ¹Н ЯМР спектроскопия (δ, м.д.; *J*, Гц): 1,13-1,37 (3H, м. уш.); 1,50-1,77 (6H, м. уш.); 1,99 (2H, м); 3,02 (1H, м); 7,52 (3H, м); 8,04 (2H, м).

5-Циклопропил-3-фенил-1,2,4-оксадиазол, желтая маслянистая жидкость, выход 5,5 г (81 %). ГХ-МС (m/z; I_{0TH} , %): 188 (M⁺, 5), 131 (16), 119 (100), 103 (10), 91 (30), 77 (19), 64 (14), 51 (15). ¹Н ЯМР спектроскопия (δ , м.д.; *J*, Гц): 1,20-1,31 (4H, м. уш.); 2,37 (1H, м); 7,51 (3H, м); 7,96 (2H, м).

Окисление 5-алкил- 5-циклоалкил-3-фенил-1,2,4-оксадиазолов и анализ продуктов реакции проводили согласно методикам, описанным в [3].

4-Метил-3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)он (m/z; I_{отн}, %): 176 (М⁺, 100), 131 (55), 119 (52), 103 (41), 91 (45), 77 (42), 64 (19), 51 (28). 5-Метокси-3-фенил-1,2,4-оксадиазол (m/z; $I_{\text{отн}}$, %): 176 (M⁺, 86), 131 (10), 119 (100), 103 (15), 91 (45), 77 (38), 64 (24), 51 (25).

2-(3-Фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)пропан-2-ил ацетат (m/z; I_{отн}, %): 246 (M⁺, 67), 189 (26), 187 (22), 186 (33), 142 (6), 119 (100), 104 (23), 103 (32), 91 (17), 77 (26), 69 (82).

Метил 3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-карбоксилат (m/z; I_{отн}, %): 204 (М⁺, 30), 189 (10), 146 (6), 119 (100), 104 (7), 103 (13), 91 (11), 77 (13), 59 (30).

Спектры ¹Н ЯМР получали на приборе Bruker MSL 300. Образец готовили в виде раствора в дейтерированном ДМСО (стандарт тетраметилсилан).

Спектры электронного удара регистрировали на приборе GC/MS Perkin-Elmer «Clarus 500». Масс-спектрометр – квадрупольный, энергия ионизации 70 эВ, температура источника ионизации 180°С, частота сканирования – 5 сканов/с, диапазон масс 30–500 г/моль. Настройка масс-спектро-метра проводилась по перфтортрибутиламину. Колонка газового хроматографа – капиллярная Elite 5MS, длина 30 м, диаметр 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Pace A., Piero P.** // Org. Biomol. Chem. 2009. N 7. P. 4337-4348.
- Katritzky A. R. Compr. heterocyclic chem. III. Elseiver Ltd 2008. V.5. 1087 p.
- Байков С.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып 7. С. 80-84; Baikov S.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 80-84 (in Russian).
- 4. **Tietze L., Eicher T**. Reactions and syntheses in the organic chemistry laboratory. Wiley-VCH. 2007. 582 p.

УДК 547.327

С.С. Рожков, К.Л. Овчинников, А.В. Колобов

СИНТЕЗ N-АРИЛМАЛЕИНИМИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТИЛХЛОРФОРМИАТА

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: serg_rozhkov@mail.ru

Разработана универсальная методика получения N-арилмалеинимидов в мягких условиях. Рассмотрено влияние заместителей в ароматическом кольце N-арилмалеинамидов на процесс их циклизации в соответствующие N-арилмалеинимиды.

Ключевые слова: вицинальная дикарбоновая кислота, N-арилмалеинамид, N-арилмалеинимид, этилхлорформиат

Современный органический синтез требует разработки простых и эффективных методов получения различных соединений на основе дос-

тупного сырья. Соединения, имеющие малеинимидный фрагмент в своей основе, используются при производстве гербицидов, красящих веществ, лекарственных препаратов, а также полимерных материалов. Такие материалы используются в машиностроении, электронике и электротехнике, авиационной и космической технике, медицине, производстве изоляционных материалов [1].

Обычно пятичленные циклические имиды получают взаимодействием ангидридов вицинальных дикарбоновых кислот с аминами. Эта реакция протекает через образование соответствующих моноамидов. Для большинства моноамидов замыкание в имидный цикл происходит достаточно легко, например, при кипячении в растворе уксусной кислоты или просто при нагревании. В случае моноамидов на основе малеиновой кислоты 1 процесс циклизации при нагревании, как в растворе, так и в твердом состоянии, не происходит. Для осуществления этой реакции используются специальные методы, требующие применения дополнительных реагентов. Чаще всего используется уксусный ангидрид в комбинации с ацетатом натрия, калия или цинка [2] (схема 1).



Также возможно применение *n*-толуолсульфоновой кислоты и кислот Льюиса. Общим недостатком указанных методов является их неуниверсальность, а в случае использования уксусного ангидрида – значительный его расход. Для циклизации N-арилмалеинамидов с различными заместителями в ароматическом кольце нередко требуется подбор индивидуальных условий проведения реакции (температура, время реакции).

Ранее мы использовали этилхлорформиат для синтеза амидов из карбоновых кислот и аминов. Реакции протекали в очень мягких условиях, поэтому для синтеза малеинимидов была опробована аналогичная методика. В результате нами был разработан достаточно универсальный и удобный способ получения N-арилмалеинимидов в мягких условиях с применением этилхлорформиата в присутствии основания. Предположительно, в ходе реакции исходный моноамид малеиновой кислоты 1 взаимодействует с этилхлорформиатом с образованием смешанного ангидрида, который затем легко замыкается в соответствующий имид 2 (схема 2).



В процессе разработки методики синтеза N-арилмалеинимидов нами было обнаружено с помощью хроматомасс-спектрометрии протекание конкурирующей реакции – образование 5-арилиминофуран-2-она (в литературе распространено название – изо-малеинимид) **3**, который при дальнейшем нагревании изомеризовался в соответствующий малеинимид **2** (схема 3). В литературе имеются примеры аналогичной изомеризации N-замещенных маленимидов [3, 4].



Было установлено, что практически во всех случаях реакция образования смеси изо-малеинимида и малеинимида проходит в течение нескольких минут при комнатной температуре. При этом исходный моноамид полностью расходуется. Для получения целевого малеинимида необходимо дальнейшее нагревание реакционной смеси. Чтобы оценить влияние заместителей в ароматическом кольце на процесс циклизации моноамидов нами были проанализированы смеси продуктов описываемой реакции, полученные без нагревания. Реакции проводились в среде ацетона при комнатной температуре. Смесь перемешивали 10 минут, затем продукт выделяли и анализировали методом ЯМР ¹Н спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии. Влияние заместителей оценивалось по соотношению продуктов реакции (таблица).

В случае N-4-нитрофенилмалеинимида происходит образование только одного целевого продукта – малеинимида. В остальных случаях были получены смеси изомеров. Таким образом, наличие заместителя в ароматическом кольце ускоряет образование целевого малеинимида, особенно если заместитель проявляет электроноакцепторные свойства.

Таблица

Влияние заместителей в ароматическом кольце на процесс циклизации N-арилмалеинамидов

(t = 23°С, 10 мин, ацетон)

Table. The effect of substituents in the aromatic ring on the cyclization process of N-aryl maleinamides

(τ=	23	Ċ,	10	mın,	acetone)

Соотношение продуктов (малеинимид:изо-малеинимид)								
для различных заместителей R								
H CH ₃ Cl NO ₂								
65:35	75:25	82:18	100:0					

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для анализа синтезированных соединений использовались методы $\text{ЯМP}^{-1}\text{H}$ спектроскопии, масс- и ИК-спектрометрии. Спектры $\text{ЯMP}^{-1}\text{H}$ растворов соединений в ДМСО-d₆ записывали на приборе «Bruker MSL-300». Спектры электронной ионизации записывали на приборе GC/MS Perkin-Elmer «Clarus 500». ИК спектры записывались на приборе ИК-Фурье «Spectrum RX1» на пластинах КВг в виде суспензии в вазелиновом масле.

Получение N-арилмалеинимидов 2. Растворяли 0,185 моль соответствующей (Z)-4-оксо-4-(ариламино)-2-бутеновой кислоты 1 в 150 мл ацетона и добавляли 33,5 мл (0,241 моль) триэтиламина. При этом амидокислота растворяется. При интенсивном перемешивании по каплям добавляли 19,4 мл (0,203 моль) этилхлорформиата, затем реакционную смесь кипятили при интенсивном перемешивании в течение 3-х часов (за исключением (Z)-4-оксо-4-(4-нитрофенил)-2-бутеновой кислоты). Далее к охлажденной реакционной смеси добавляли 800 мл воды. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали холодной водой.

N-Фенилмалеинимид. Выход 68 %. Т пл. = 89 – 91 °C., ¹H ЯМР ([²H₆] ДМСО) δ, *J* (Гц): 7,48 (2H, t, J = 7,6); 7,39 (1H, t, J = 7,4); 7,31 (2H, d, J = 7,4); 7,12 (2H, s). ИК, см⁻¹: 1773, 1710 (С=О), 1508 (Ar), 697 (моно-замещение Ar).

N-и-Толилмалеинимид. Выход 79 %. Т пл. = =150 – 152 °C. ¹Н ЯМР ([²H₆] ДМСО) δ , *J* (Гц): 7,27 (2H, d, J = 8,2); 7,17 (2H, d, J = 8,2); 7,1 (2H, s); 2,38 (3H, s). ИК, см⁻¹: 1780, 1708 (С=О), 1503 (Аг), 835 (1,4-замещение Аг).

N-4-Хлорфенилмалеинимид. Выход 75 %. Т пл. = 115 – 117 °C. ¹Н ЯМР ([²Н₆] ДМСО) δ, *J* (Гц): 7,51 (2H, d, J = 8,8); 7,36 (2H, d, J = 8,8); 7,14 (2H, s). ИК, см⁻¹: 1775, 1712 (С=О), 1584 (Ar), 836 (1,4-замещение Ar).

N-4-Нитрофенилмалеинимид. Выход 86 %. Т пл. = 148 – 151 °C. ¹Н ЯМР ([²H₆] ДМСО) δ, *J* (Гц): 8,36 (2H, d, J = 8,8); 7,69 (2H, d, J=8,8); 7,26 (2H, s). ИК, см⁻¹: 1780, 1720 (С=О), 1599 (Аг), 1505, 1346 (NO₂), 854 (1,4-замещение Аг).

ЛИТЕРАТУРА

- Исаев Р.Н. Методы количественного определения малеинимидов. Монография. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. 2001. 145 с.;
 Isaev R.N. Methods of quantitative analyses of maleinimides. Monograph. Barnaul: Publishing house Altaiy Univer-
- sity. 2001. 145 p.
 2. Wayland E. Noland, Nicholas P. Lanzatella, Lakshmanan Venkatraman // Journal of Heterocyclic Chemistry. 2009. V. 46. P. 1154.
- Conley N.R., Hung R.J., Wilson C.G. // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 4553–4555.
- 4. William R. Roderick // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. N 7. 1710–1712.

Кафедра аналитической химии и контроля качества продукции

В.А. Ионова, С.И. Темирбулатова, А.В. Великородов, О.Л. Титова, Е.А. Мелентьева ТИОСЕМИКАРБАЗОН И СЕМИКАРБАЗОН МЕТИЛ N-(4-АЦЕТИЛФЕНИЛ)КАРБАМАТА В СИНТЕЗЕ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С ФЕНИЛКАРБАМАТНЫМ ФРАГМЕНТОМ

(Астраханский государственный университет) e-mail: avelikorodov@mail.ru

Кипячением тиосемикарбазона метил N-(4-ацетилфенил)карбамата в уксусном ангидриде получен метил N-{4-[3-ацетил-5-(ацетиламино)-2-метил-2,3-дигидро-1,3,4-тиазол-2ил]фенил}карбамат. Взаимодействие тиосемикарбазона метил N-(4-ацетил-фенил)карбамата с фенацилбромидом и монохлоруксусной кислотой при кипячении в этаноле приводит к получению метил N-[4-(1-{2-[4-фенил-1,3-тиазол-2(3H)-илиден]гид-разоно}этил)фенил]карбамата и метил N-[4-(1-{2-[4-фенил-1,3-тиазол-2(3H)-илиден]гид-разоно}этил)фенил]карбамата и метил N-(4-{1-[2-(4-оксо-1,3-тиазолан-2-илиден)гидра-зоно]этил}фенил)карбамата соответственно. При действии на семикарбазон метил N-(4-ацетилфенил)карбамата диоксида селена и тионилхлорида получены производные 1,2,3-селена- и 1,2,3-тиадиазола. Строение новых соединений подтверждено ИК, ЯМР¹Н спектроскопией и элементным анализом.

Ключевые слова: семи- и тиосемикарбазоны метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата, реакции гетероциклизации, производные 1,3,4-тиазола, 1,3-тиазола, 1,2,3-селенодиазола и 1,2,3-тиадиазола

Разнообразные производные N-арилкарбаматов широко применяются в синтезе азотистых гетероциклов, обладающих значительным потенциалом биологической активности. Важнейшими методами получения N-гетероциклов с использованием N-арилкарбаматов являются реакции циклоприсоединения и замыкания цикла [1].

Целью настоящей работы является изучение возможности синтеза азагетероциклических соединений с фенилкарбаматным фрагментом на основе некоторых производных метил N-(4-ацетилфенил)карбамата.

Ранее нами показана возможность получения метил-{4-[2-(2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-индол-3илиден)ацетил]фенил}карбамата конденсацией метил N-(4-ацетилфенил)карбамата с изатином в присутствии триэтиламина с последующей дегидратацией продукта альдольной конценсации с помощью соляной кислоты в ледяной уксусной кислоте при нагревании [2], а также возможность получения некоторых новых азагетероциклических соединений с фенилкарбаматным фрагментом [3].

Значительный интерес в качестве полупродуктов в синтезе азагетероциклов представляют семи- и тиосемикарбазоны карбонильных соединений [4]. Авторами статьи [5] подробно исследованы закономерности синтеза оксимов, семи- и тиосемикарбазонов на основе ацетилпроизводных N-фенилкарбаматов. В то же время возможность синтеза на их основе новых N-гетероциклов с фенилкарбаматным фрагментом, в том числе серо- и селенсодержащих, не изучалась.

Интерес к синтезу полифункциональных селен- и серусодержащих органических соедине-

ний и их дальнейшему применению в органическом синтезе постоянно растет [6].

Производные 1,2,3-селенодиазола и 1,2,3тиадиазола играют важную роль в решении многих теоретических и практических вопросов органической химии [7, 8], что обусловливает большой интерес исследователей к этим соединениям [9].

Органические соединения селена, в отличие от аналогичных соединений серы, являются менее стабильными соединениями по отношению к свету и нагреву, они легче окисляются, что объясняется большим размером атома селена и его более легкой поляризуемостью по сравнению с атомом серы.

Соединения, содержащие селенодиазольное ядро, проявляют ароматический характер, но они имеют выраженную способность к элиминированию молекул азота и селена с раскрытием кольца и образованием, как ациклических соединений, так и новых гетероциклов [8, 10]. Они являются перспективными объектами изучения механизмов некоторых реакций и синтеза многих соединений, представляющих значительный практический интерес [11].

Несмотря на привлекательность Se- и S-гетероциклов, описано лишь несколько препаративных методов их синтеза [12-14].

Нами установлено, что кипячение в течение 4 ч тиосемикарбазона метил N-(4-ацетилфенил)карбамата (1) в уксусном ангидриде сопровождается гетероциклизацией в результате нуклеофильной атаки атомом серы C=S группы по атому углерода иминогруппы с образованием производного 1,3,4-тиазола (2).



2

Отметим, что в условиях проведения гетероциклизации одновременно происходит ацилирование NH и NH₂-групп продукта реакции.

Структура соединения (2) подтверждена методами ИК, ЯМР ¹Н спектроскопии, массспектрометрии и элементным анализом.

Так, в спектре ЯМР ¹Н метил N-{4-[3-ацетил-5-(ацетиламино)-2-метил-2,3-дигидро-1,3,4тиазол-2-ил]фенил}карбамата (2), наряду с другими сигналами, присутствуют синглетные сигналы протонов в области 2,10, 2,19, 2,28 и 3,67 м.д., отвечающие, соответственно, NHCOMe, CH₃, COMe и NHCO₂Me группам.

Нами изучена возможность получения производного тиазола взаимодействием тиосемикарбазона (1) с фенацилбромидом в присутствии слабого основания.

Установлено, что кипячение эквимолярной смеси реагентов в абсолютном этаноле в присутствии безводного ацетата натрия в течение 8 ч приводит к получению метил N-[4-(1-{2-[4-фенил-1,3-тиазол-2(3*H*)-илиден]гидразоно}этил)фенил]карбамата (**3**).







3

Вовлечение в эту реакцию монохлоуксусной кислоты позволило получить метил N-(4-{1-[2-(4-оксо-1,3-тиазолан-2-илиден) гидразоно] этил } фенил)карбамат (4).



Структура соединений (**3,4**) подтверждена методами ИК, ЯМР ¹Н спектроскопии и элементным анализом.

Как отмечалось выше, производные 1,2,3селенодиазола и 1,2,3-тиадиазола представляют значительный практический интерес, что обусловлено, в частности, растущим признанием ключевой роли серо- и селеноорганических соединений в биологических процессах, и не только из-за их потенциальной возможности подавлять канцерогены. Среди них найдены вещества, проявляющие противогрибковую [15], антибактериальную [16], инсектицидную [17] и другие виды активности.

В этой связи актуальным является синтез новых функционально-замещенных производных 1,2,3-тиа- и 1,2,3-селена-диазолов, в том числе с фенилкарбаматным фрагментом, среди которых могут быть найдены вещества с практически полезными свойствами. Нами изучено взаимодействие семикарбазона метил N-(4-ацетилфенил)карбамата (5) с диоксидом селена в ледяной уксусной кислоте. Реакцию осуществляли посредством выдержки реакционной массы при интенсивном перемешивании при 60 °C в течение 1 ч.



На основании изучения строения продукта реакции методами ИК, ЯМР ¹Н спектроскопии установлено, что данное превращение приводит к получению метил N-[4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)фенил]карбамата (6) с выходом 78%.

В ИК спектре соединения (6) в отличие от исходного семикарбазона (5) появляется полоса поглощения в области 830 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями C-Se-N [4].

Нагревание семикарбазона (5) со свежеперегнанным тионилхлоридом приводит к образованию метил N-[4-(1,2,3-тиадиазол-4-ил)фенил]карбамата (7) с выходом 82%, структура которого подтверждена методами ИК и ЯМР ¹Н спектроскопии.

Таким образом, тиосемикарбазон и семикарбазон метил N-(4-ацетилфенил)карбамата служат удобными полупродуктами в синтезе азотистых гетероциклов с фенилкарбаматным фрагментом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹Н получены на спектрометре Bruker DRX-500 (500.13 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт – ТМС. ИК спектры измерены на ИК Фурье-спектрофотометре InfraLUM FT-02 в интервале 4000-400 см⁻¹ в КВг. Масс-спектр записан на приборе Finigan MAT INCOS 50 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли методом TCX на пластинках Silufol UV-254, проявление – в парах иода.

Метил N-{4-[3-ацетил-5-(ацетиламино)-2-метил-2,3-дигидро-1,3,4-тиазол-2-ил]фенил}карбамат (2). Смесь 0,53 г (0,002 моль) тиосемикарбазона метил N-(4-ацетилфенил)карбамата (1) в 5 мл уксусного ангидрида кипятили 4 ч, охлаждали до 20 °С, выливали в воду со льдом, уксусную кислоту нейтрализовали твердым гидрокарбонатом натрия. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, сушили на воздухе и очищали методом колоночной жидкостной хроматографии, сорбент – активированный силикагель марки Silicagel 100/400 мкм, элюент – хлороформ. Получили 0.62 г (89%), бесцветные кристал-

> лы, т.пл. 137-138 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2,10 с (3H, NHCOC<u>H</u>₃), 2,19 с (3H CH₃), 2,28 с (3H, NCOCH₃), 3.67 с (3H, NHCO₂Me), 7,27 д (2H, H_{аром.}, *J* 8,5 Гц), 7,41 д (2H, H_{аром.}, *J* 8,5 Гц), 9,65 с (1H, N<u>H</u>CO₂Me), 11,59 с (1H,NHCOMe). Macc-спектр, m/z (I_{отн.},%): 351 (2) [M+1]⁺, 350 (8) [M]⁺, 335 (3), 308 (5), 293 (43), 249 (11), 234 (3), 219 (3), 191 (14), 177 (8), 159 (9), 145 (6), 132 (6), 118 (5), 91 (8), 59 (12),

43 (100). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3330-3310 (NH), 1710 (C=O), 1640 (C=N), 1610, 1585, 1575 (C—С_{аром.}).

Найдено, %: С 51,27; Н 4,93; N 15,89. $C_{15}H_{18}N_4O_4S.$ Вычислено, %: С 51,43; Н 5,14; N 16,00.

N-[4-(1-{2-[4-фенил-1,3-тиазол-Метил 2(3Н)-илиден]гидразоно}этил)фенил]карбамат (3). Кипятили в течение 8 ч смесь 1,33 г (0,005 моль) тиосемикарбазона (1), 1,0 г (0,005 моль) фенацилбромида и 0,82 г (0,01 моль) безводного ацетата натрия в 30 мл абсолютного этанола, осуществляя контроль за ходом реакции методом тонкослойной хроматографии. По завершении реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, выпавший кристаллический продукт отфильтровывали, промывали на фильтре водой (20 мл), сушили на воздухе и перекристаллизовывали из диоксана. Получили 1,37 г (75%) соединения (3), бесцветные кристаллы. т.пл. 189-190 °С. Спектр ЯМР ¹Н, *б*, м.д.: 2,35 с (3Н, CH₃), 3,69 с (3Н, NHCO₂Me), 7,06 с (1H, Н_{тиазола}), 7,43-7,49 м (3H, Наром.), 7,57-7,62 м (2Н, Наром.), 7,81-7,84 м (4Н, На-_{ром.}), 9,56 с (1H, N<u>H</u>CO₂Me), 10,12 с (1H,NH). ИК спектр, v, см⁻¹: 3390-3310 (NH), 1710 (С=О), 1635 (C=N), 1610, 1585, 1575 (С—С_{аром.}).

Найдено, %: С 62,15; Н 4,90; N 15,15. С₁₉Н₁₈N₄O₂S. Вычислено, %: С 62,30; Н 4,92; N 15,30.

Метил N-(4-{1-[2-(4-оксо-1,3-тиазолан-2илиден)гидразоно]этил}фенил)карбамат (4) получали по приведенной выше методике кипячением в течение 7 ч смеси 1,33 г (0,005 моль) тиосемикарбазона (1) и 0,53 г (0,005 моль) монохлоруксусной кислоты в 30 мл этанола в присутствии 0,82 г (0,01 моль) безводного ацетата натрия. Получили 1,29 г (84%) соединения (4), бесцветные кристаллы, т.пл. 252-254 °С (из смеси ацетон – вода, 3 : 1). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 2,35 с (3H, CH₃), 3.69 с (3H, NHCO₂<u>Me</u>), 3,90 д. д (1H, CH₂, J 4,5, 16 Гц), 4,04 д. д (1H, CH₂, J 4,5, 16 Гц), 7,44 д (2H, H_{аром.}, J 8,2 Гц), 7,78 д (2H, H_{аром.}, J 8,2 Гц), 9,57 с (1H, N<u>H</u>CO₂Me), 10,26 с (1H,NH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3390-3310 (NH), 1710 (C=O), 1635 (C=N), 1610, 1585, 1575 (C—С_{аром.}).

Найдено, %: С 50,84; Н 4,60; N 18,26. С $_{13}H_{14}N_4O_3S$. Вычислено, %: С 50,98; Н 4,58; N 18,30.

Метил N-[4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)фенил]карбамат (6). К перемешиваемому и нагретому до 60 °С раствору 1,25 г (0,005 моль) семикарбазона (5) в 20 мл ледяной уксусной кислоте добавляли порциями 0,56 г (0,005 моль) порошкообразного диоксида селена. Реакционную массу после добавления последней порции диоксида селена выдерживали при 60 °С и при перемешивании в течение 1 ч фильтровали в горячем состоянии, фильтрат выливали в 50 мл воды, образующийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, сушили на воздухе и очищали методом колоночной жидкостной хроматографии, сорбент – активированный силикагель марки Silicagel 100/400 мкм, элюент – гексан – этилацетат, 4:1. Получили 1,1 г (78%), кристаллы светложелтого цвета, т.пл. 126-128 °С. Спектр ЯМР ¹Н, *δ*, м.д.: 3.69 с (3H, NHCO₂Me), 7,36 д (2H, H_{аром.}, J 8,6 Гц), 7,81 д (2H, H_{аром.}, *J* 8,6 Гц), 8,93 с (1H, H⁵), 9,54 уш. с (1H, N<u>H</u>CO₂Me). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3310 (NH), 1710 (C=O), 1610, 1575 (C-C_{apon}), 830 (C-Se-N).

Найдено, %: С 42,52; Н 3,17; N 14,80. $C_{10}H_9N_3O_2Se.$ Вычислено, %: С 42,56; Н 3,19; N 14,90.

Метил N-[4-(1,2,3-тиадиазол-4-ил)фенил]карбамат (7). При охлаждении в бане со льдом к 1,25 г (0.005 моль) семикарбазона (5) постепенно добавляли 10 мл тионилхлорида, затем смесь нагревали на водяной бане 3 ч, охлаждали, добавляли 50 мл хлороформа, охлажденный насыщенный раствор карбоната натрия. Органический слой отделяли, промывали водой (50 мл), сушили безводным сульфатом натрия, растворитель удаляли, остаток перекристаллизовывали из хлоформа. Получили 0,96 г (82%) соединения (7), кристаллы бежевого цвета, т.пл. 144-146 °С. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 3.69 с (3H, NHCO₂<u>Me</u>), 7,67 д (2H, H_{аром.}, J 8,5 Гц), 7,75 д (2H, H_{аром.}, J 8,5 Гц), 8,89 с (1H, H⁵),

Кафедра органической и фармацевтической химии

9,65 уш. с (1Н, N<u>H</u>CO₂Me). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3310 (NH), 1710 (С=О), 1610, 1575 (С—С_{аром.}).

Найдено, %: С 50,93; Н 3,79; N 17,65. С₁₀Н₉N₃O₂S. Вычислено, %: С 51,06; Н 3,83; N 17,87.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 01201259085)

ЛИТЕРАТУРА

- Великородов А.В. Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов. / Под ред. В.Г. Карцева. М.: IBS PRESS. 2003. Т. 2. С. 36-62;
 Velikorodov A.V. Selected methods for synthesis and modification of heterocycles. / Ed. V.G. Kartsev. M.: IBS PRESS. 2003. V. 2. P. 438-463 (in Russian).
- Великородов А.В., Имашева Н.М., Куанчалиева А.К., Поддубный О.Ю. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 7. С. 975-979; Velikorodov A.V., Imasheva N.M., Kuanchalieva A.K.,

Poddubnyi O.Yu. // Zh. Org. Khim. 2010. V. 46. N 7. P. 975-979 (in Russian).

- Ионова В.А., Темирбулатова С.И., Великородов А.В., Титова О.Л., Тихонов Д.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 26-29 Ionova V.A., Temirbulatova S.I., Velikorodov A.V., Titova O.L., Tikhonov D.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 2. P. 26-29(in Russian).
- 4. Saravanan S., Nithya A., Muthusubramanian S. // J. Heterocycl. Chem. 2006. V. 43. P. 149-155.
- 5. Witek S., Bielawski J., Bielawska A. // Polish. J. Chem.1981. V. 55. P. 2589-2600.
- 6. Ando W., Tokitoh N. // Heteroatom Chem. 1991. P. 1-15.
- 7. Arsenyan P., Pudova O., Lukevics E. // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43. N 27. P.4817-4819.
- 8. **Regitz M., Krill S.** // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1996. V. 99. P. 15-34.
- 9. Arsenyan P., Oberte K., Pudova O., Lukevics E. // Chem. Heterocycl. Comp. 2002. V. 38. N 12. P. 1437-1447.
- Reid D.H. Comp. Heterocycl. Chem. Pergamon. Oxford. 1996. V. 4. P. 743-777.
- Mugesh R., Du Momt W.-W., Sies U. // Chem. Rev. 2001. V. 101. N 7. P. 2125-2179.
- Lalezari I., Shafiee A., Yalpani M. // Tetrahedron Lett. 1969. V. 58. P. 5105-5106.
- Lalezari I., Shafiee A. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. N 19. P. 2836-2838.
- Lalezari I., Shafiee A., Yalpani M. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. N 2. P. 338-340.
- Kandeel M.M., El-Meligie S., Omar R.H., Roshdy S.A., Youssef K.M. // Chem. J. Pharm. Sci. 1994. N 3. P. 197-205.
- Patil B.M., Badami B.V., Puranik G.S. // Indian J. Heterocycl. Chem. 1994. N 3. P. 193-196.
- Padmavathi V., Sumathi R.P., Padmaja A. // J. Ecobiol. 2002. N 14. P. 9-12.

Л.А. Алакаева, А.З. Бахова

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРБИЯ В КОМПЛЕКСЕ С S-БУТИЛМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

(Кабардино-Балкарский государственный университет) e-mail: Alakaeva L@mail.ru

Установлено существование яркой высокочувствительной люминесцентной реакции зеленого цвета тербия в комплексе с S-бутил-метиловым эфиром сульфосалициловой кислоты. Подобраны оптимальные условия комплексообразования тербия с Sбутилметиловым эфиром сульфосалициловой кислоты и разработаны высокочувствительные люминесцентные методы определения тербия в различных объектах.

Ключевые слова: реагент, люминесценция, состав, тербий, лантаниды

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в таблице Д.И. Менделеева заполняют глубоколежащую 4fоболочку. Поэтому они защищены от влияния окружающих полей оболочкой 5s²p⁶. Хотя переходы электронов внутри 4f-оболочки запрещены, они становятся возможными под действием световой энергии. Положение и число возбужденных состояний зависит от числа электронов на 4f-оболочке. Исходя из вышесказанного, ионы простых солей РЗЭ обладают характерными спектрами поглощения и люминесценции, состоящими из ряда узких полос в области 200-14000 нм, вызываемых переходами внутри 4f-оболочки. Эти переходы увеличиваются по своей интенсивности при комплексообразовании с органическими реагентами [1].

Наиболее перспективным для определения индивидуальных РЗЭ является люминесцентный метод анализа, который развивается эффективно по направлению использования люминесцентных свойств ионов РЗЭ в растворах комплексных соединений с органическими реагентами при облучении УФ-светом. При этом наблюдается увеличение интенсивности люминесценции ионов РЗЭ по сравнению с аква-ионами. Увеличение интенсивности люминесценции ионов лантанидов в комплексных соединениях обусловлено миграцией энергии от органического лиганда к иону лантанида внутримолекулярно [2].

Люминесцентные свойства комплексов тербия с сульфопроизводными фенолов и их использование в анализе были изучены давно [3-6]. Согласно полученным закономерностям установлено, что при содержании сульфогруппы в молекуле органического лиганда наблюдается высокая интенсивность люминесценции ионов тербия зеленого цвета, увеличение растворимости, устойчивости комплексов и снижение предела обнаружения. Нами было синтезировано множество производных сульфосалициловой кислоты (ССК) в качестве люминесцентных реагентов, с которыми ионы тербия дают яркие люминесцентные реакции зеленого цвета, в том числе и с S-бутилметиловым эфиром сульфосалициловой кислоты (БМЭСК) [6-8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. Растворы хлоридов РЗЭ готовили из соответствующих химически чистых оксидов в хлористоводородной кислоте и удалением ее избытка путем выпаривания. Предварительно оксиды РЗЭ прокаливали в течение одного часа в муфельной печи при температуре 650-700°С и охлаждали в эксикаторе. Влажный остаток после удаления HCl растворяли в дистиллированной воде и разбавляли до необходимого объема, подкислив его до рН 3-4 для предупреждения гидролиза. Концентрация РЗЭ в исходных растворах была равной 1 мг/мл и 1·10⁻³ М. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходных растворов. Концентрацию растворов хлоридов РЗЭ контролировали комплексонометрическим методом [9]. Растворы S-бутилметилового эфира сульфосалициловой кислоты (1·10⁻³ M) готовили растворением в этиловом спирте.

Растворы с меньшей концентрацией готовили соответствующим разбавлением в этаноле. Для создания различных значений кислотности использовали растворы аммиака, хлороводородной кислоты, уротропина, гидроксида калия и натрия квалификации «х.ч.» Регистрацию спектров люминесценции ионов [10] РЗЭ проводили на спектрометре ДФС-24 с самописцем КСП-4. Исследуемые растворы в кварцевых кюветах 10×10 мм помещали в камеру с двумя отверстиями для прохождения возбуждающего и люминесцентного излучения. Люминесценцию возбуждали УФ-светом ртутной лампы СВД-120А, находящейся в осветителе ОИ-18, снабженном кварцевым конденсором и светофильтром УФС-1 или УФС-2. Приемником излучения служил фотоумножитель ФЭУ-79.

Спектры поглощения растворов реагентов и комплексов РЗЭ в интервале длин волн 220-800 нм регистрировали с помощью спектрофотометров СФ-26 и «Спекорд М-40».

Измерение pH растворов хлоридов РЗЭ реагентов и комплексов проводили с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянными электродами, прокалиброванными по стандартным буферным растворам.

Методика работы. В пробирки вместимостью 20 мл помещали раствор хлорида РЗЭ, нужные количества реагентов, создавали необходимые значения рН растворов, объем доводили до 10 мл и измеряли оптическую плотность (А) в кювете с l = 10 мм относительно раствора холостого опыта. Для измерения Ілюм растворы комплексов готовили таким же образом. Для измерения интенсивности полос спектра люминесценции ионов РЗЭ в комплексах шкалу барабана длин волн устанавливали на 20-30 нм до положения максимума полосы люминесценции, открывали затвор перед осветителем и одновременно включали развертку длин волн и лентопротяжный механизм самописца. По окончании записи барабан шкалы длин волн возвращали в исходное положение и, таким образом, записывали спектры люминесценции растворов. Относительная интенсивность полос измерялась линейкой с миллиметровыми делениями. Основание начала и конца полосы люминесценции соединяли линией и из вершины пика опускали перпендикуляр до пересечения с этой линией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении к раствору солей тербия раствора S-бутилметилового эфира сульфосалициловой кислоты наблюдали образование яркой люминесцирующей реакции тербия в комплексе с БМЭСК зеленого цвета, характерной для ионов тербия. На рис. 1 представлена запись наиболее интенсивной полосы спектра люминесценции растворов комплекса тербия в интервале длин волн 530-560 нм. В полосе люминесценции раствора комплекса тербия с БМЭСК наблюдается один максимум при длине волны 545 нм, соответствующий «сверхчувствительному переходу» (СЧП) $^{5}D_{4} \rightarrow ^{7}F_{5}$.

Раствор комплекса Тb с БМЭСК интенсивно поглощает световую энергию в области 260-290 нм с максимумом при $\lambda = 280$ нм и молярным коэффициентом поглощения $\varepsilon = 1,1.10^4$. Раствор реагента БМЭСК имеет сходную кривую поглощения с максимумом при $\lambda = 275$ нм и $\varepsilon = 5,5 \cdot 10^3$. Исходя из этого, можно предположить, что возбуждение люминесценции иона тербия осуществляется группами линий ртути с длинами волн 302 и 312 нм. Поэтому для возбуждения люминесценции тербия в комплексе пригоден светофильтр УФС-1, пропускающий коротковолновые участки спектра.



Рис. 1. Спектр люминесценции тербия в комплексе с БМЭСК в интервале длин волн 530-560 нм. $C_{Tb} = C_{\text{БМЭСК}} = 1 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3}$ М; V = 10 мл; pH 7,9

Fig.1. Luminescence spectrum of terbium in complexe with Sbutylmethyl ether of sulfosalicylic acid in range of wave lengths of 530-560 nm. $C_{Tb} = C_{BMESA} = 1 \text{ ml } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}; V = 10 \text{ ml}; \text{ pH } 7.9$

Комплексы тербия с БМЭСК максимально образуются в интервале рН 7,6-8,0, и для 10 мл раствора, содержащего 1 мл 1·10⁻³М Тb, оптимальным является добавление 1,5 мл 1·10⁻³М реагента.

Исследована зависимость интенсивности люминесценции растворов комплекса Tb с БМЭСК $I_{\text{люм}}$ от времени стояния и облучения УФ-светом. В условиях эксперимента интенсивность свечения раствора Tb с БМЭСК достигает максимума сразу после сливания всех реагентов и устойчива до 20 мин, затем наблюдается снижение $I_{\text{люм}}$ раствора до 40 % и далее интенсивность свечения раствора комплекса остается постоянной до 5 часов.

Изучен характер изменения $I_{люм}$ раствора Тb при постоянном облучении УФ-светом. Для этого готовили раствор комплекса Tb с БМЭСК: к 1 мл 1·10⁻³ M Tb добавляли 1,5 мл 1·10⁻³ M БМЭСК в V = 10 мл, создавали рН 7,9 и измеряли $I_{люм}$ раствора через определенные промежутки времени при постоянном облучении УФ-светом. Согласно данным эксперимента, до 10 мин после приготовления раствора Tb с БМЭСК наблюдается снижение $I_{люм}$ до 3 %, затем $I_{люм}$ остается постоянной в течение суток. Соотношение компонентов в комплексе изучено методами молекулярных отношений и изомолярных серий и равно Tb:БМЭСК = 2:3 (рис. 2).



Рис. 2. Определение состава комплекса методом изомолярной серии. $C_{Tb} = C_{EMOCK} = 1 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}; V = 10 \text{ мл}; \text{ рН } 7,9; \lambda = 545 \text{ нм}$ Fig. 2. Determination of the terbium complex structure with isomolar serium method. $C_{Tb} = C_{BMESA} = 10^{-3} \text{ M}; V = 10 \text{ ml};$ pH 7.9; $\lambda = 545 \text{ nm}$

Исходя из того, что в молекуле комплекса Тb с БМЭСК находятся два иона P3Э, следует ожидать, что между ними и от уровня возбужденного состояния молекулы к обоим ионам может осуществляться эффективная передача энергии внутримолекулярно по обменно-резонансному механизму. Если ион второго элемента имеет близко расположенные энергетические уровни, то это может способствовать безызлучательной дезактивации иона тербия. Данные эксперимента подтвердили это предположение. Влияние посторонних P3Э на $I_{люм}$ Tb изучалось при сравнительно небольшой, но одинаковой концентрации ионов тербия и другого P3Э (1 мл 1·10⁻³ M)

Как показали проведенные нами эксперименты, интенсивность люминесценции тербия в комплексе с БМЭСК снижают в растворе все лантаниды с недостроенной 4f-оболочкой – Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb в разной степени; гадолиний и лютеций не оказывают влияния на $I_{люм}$ Tb.

Природные объекты, как правило, характеризуются содержанием различных d-элементов. Поэтому представляло интерес изучение влияния d-элементов на $I_{люм}$ Tb в комплексе с БМЭСК. Для этого брали 1 мл 1·10⁻³M Tb, d-элементы – 1 мл 1·10⁻³M и 3 мл 1·10⁻³M БМЭСК, создавали рН 7,9 в V = 10 мл и через 10 мин измеряли $I_{люм}$ Tb при $\lambda = 545$ нм.

Таким образом, на основе проведенных исследований установлено влияние d-элементов на $I_{\text{люм}}$ Tb в двойных комплексах с БМЭСК (рис. 3). Как видно из рис. 3, Ga и Sn не оказывают влияния на $I_{\text{люм}}$ Tb в комплексе с БМЭСК, а элементы Fe, Ni, Co, Ti снижают $I_{\text{люм}}$ Tb в растворе комплекса значительно, Mo, Pb и W – в разной степени.



Тb Fe Ni Ga Co Ti Mo Sn Pb W Me, d-эл-ты Рис. 3. Влияние d-элементов на $I_{лном}$ Tb в комплексе с БМЭСК. $C_{Tb} = C_{d-элем} = 1 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}; C_{БМЭСК} = 3 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M};$ $V = 10 \text{ мл}; \text{ pH } 7,9; \lambda = 545 \text{ нм}$

Fig. 3. The influence of d-elements on I_{lum} of Tb complex with Sbutylmethyl ether of sulfosalicylic acid. $C_{\text{Tb}} = C_{\text{d-elem}} = 1 \text{ ml } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $C_{\text{BMESA}} = 3 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$; $\lambda = 545 \text{ nm}$; pH 7.9; V = 10 ml

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Растворы комплекса тербия с БМЭСК подчиняются объединенному закону Бугера-Ламберта-Бера. Прямолинейный участок на графике зависимости интенсивности люминесценции от концентрации тербия в 10 мл раствора наблюдается в интервале от 0,0 до 2,8 мг Тb.

Определение тербия в комплексе с БМЭСК проведено с использованием метода добавок. Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица Результаты определения тербия в минеральных водах *Table*. Results of terbium determination in mineral waters

No oru mo	Tb ₄ O	S	
л⊻опыта	введено	найдено	\mathcal{S}_r
1	56,0	61,7	0,004
2	130,0	128,0	0,012
3	186,0	186,0	0,004
4	243,0	239,0	0,009
5	318,0	319,0	0,005

Примечание: Нижний предел обнаружения составляет 2,4·10⁻⁸ г/мл Тb

Note: Low limit of detecting is 2.4 10⁻⁸ g/ml of Tb

Таким образом, нами изучен S-бутилметиловый эфир сульфосалициловой кислоты как новый люминесцентный реагент на тербий с нижним пределом обнаружения в природных объектах $2,4\cdot10^{-8}$ г/мл.

ЛИТЕРАТУРА

- Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И. Спектрофотометрические методы определения индивидуальных редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка. 1968. 170 с.; Poluektov N.S., Kononenko L.I. Spektrophotometric methods of determination of individual rare-earth elements. Kiev: Naukova dumka. 1968. 170 p. (in Russian)
- Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наукова думка. 1989. 255 с.;
 Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efryushina N.P., Beltyukova S.V. Spektrophotometric and luminescent methods of determination of lanthanoids. Kiev: Naukova dumka. 1989. 255 p. (in Russian)
- 3. Полуэктов Н.С., Алакаева Л.А., Тищенко М.А. // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. № 12. С. 2351; Poluektov N.S., Alakaeva L.A., Tishchenko М.А. // J. Analyt. Chemistry. 1970. V. 25. N 12. P. 2351 (in Russian).
- Полуэктов Н.С., Алакаева Л.А., Тищенко М.А. // Укр. хим. журн. 1972. Т. 38. № 2. С. 175;
 Poluektov N.S., Alakaeva L.A., Tishchenko М.А. // Ukr. Chem. J. 1972. V. 38. N 2. P. 175 (in Russian).
- Алакаева Л.А. Мешкова СБ., Калажокова И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 11. С. 121;

Кафедра неорганической и физической химии

Alakaeva L.A., Meshkova S.B., Kalazhokova I.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1987. V. 30. N 11. P. 121 (in Russian).

 Алакаева Л.А., Калажокова И.А., Науржанова Ф.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. Вып. 2. С. 118-119;

Alakaeva L.A., Kalazhokova I.A., Naurzhanova F.Kh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1991. V. 34. N 2. P. 118-119 (in Russian).

- Алакаева Л.А., Науржанова Ф.Х., Гурдалиев Х.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. Вып. 10-12. С. 132;
 Alakaeva L.A., Naurzhanova F.Kh., Gurdaliev Kh.Kh. // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1994.
- V. 37. N 10-12. P. 132 (in Russian).
 8. Алакаева Л.А., Науржанова Ф.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 41-45; Alakaeva L.A., Naurzhanova F.Kh. // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 41-45 (in Russian).
- Лауэр Р.С., Полуэктов Н.С. // Заводская лаборатория. 1959. Т. 25. № 4. С. 391;
 Lauer R.S., Poluektov N.S. // Zavodskaya Laboratoriya. 1959. V. 25. N 4. P. 391 (in Russian).
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М: Химия. 1965. 390 с.;
 Lurie Yu.Yu. Handbook on analytical chemistry. М.: Khimiya. 1965. 390 p. (in Russian).

УДК 537.525+539.19

Д.А. Шутов, А.Н. Иванов, А.А. Исакина, В.В. Рыбкин

ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КАТОДОМ

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

В плазме разряда постоянного тока атмосферного давления с жидким катодом в атмосфере воздуха измерены средние температуры газа (по неразрешенной вращательной структуре 2-й положительной системы азота) и напряженности электрических полей. На основе решения уравнения Больцмана и уравнений колебательной кинетики определены доли энергии электронов, передаваемые в тепло. На основе этих данных и решения уравнения теплопроводности в 1D и 2D приближениях (геометрия усеченного конуса) показано, что для согласования эксперимента и расчета необходимо учитывать потери тепла не только через боковые границы плазменного конуса, но и тепловые потоки вдоль него на катод и анод разряда.

Ключевые слова: плазма, жидкий катод, расчет теплового баланса

ВВЕДЕНИЕ

Разряды атмосферного давления с жидким катодом в последние несколько лет вызывают повышенный интерес как с точки зрения физики плазмы, так и плазмохимии [1]. Уже сейчас показана перспективность использования таких разрядов для анализа растворов солей [2], модификации поверхности материалов [3], очистки водных растворов от органических загрязнений [4]. Ситуация в этой области далека от физической ясности, что связано с ограниченностью экспериментальных методов исследований разряда сложной геометрии, малых размеров при атмосферном давлении в контакте с жидкостью.

Температура газа является важной характеристикой плазмы, определяющей скорости процессов с участием тяжелых частиц. Для разряда постоянного тока в воздухе с электролитным катодом во всех известных нам работах определялась вращательная температура по распределению интенсивности в полосах излучения OH(A-X) и (или) N₂(C-B), и эта температура отождествлялась с газовой. Даже в случае, когда измерения проводились с пространственным разрешением вдоль продольной оси разряда, полученные данные характеризуют температуру, усредненную по поперечному сечению столба плазмы [5, 6]. В то же время, для описания и анализа кинетики процессов необходимы данные, как о поперечном профиле температуры, так и о механизме его формирования. В известной нам литературе такого рода сведения отсутствуют. Поэтому целью данной работы являлось выяснение этого вопроса для разряда постоянного тока с жидким катодом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Разряд зажигался приложением постоянного напряжения между дистиллированной водой, которая служила катодом, и анодом из медной проволоки над поверхностью воды. Ток разряда составлял 0,04 А. Расстояние между катодом и анодом составляло 10^{-2} м, и при необходимости изменялось в диапазоне 10^{-3} — 10^{-2} м с помощью микрометрического винта для определения методом перемещающегося анода распределения потенциала в разряде, и нахождения на основе этих данных напряженности электрического поля в плазме.

Характерные размеры разряда находили по фотографиям разряда, сделанным цифровой камерой.

Для регистрации спектров излучения разряда в интервале длин волн 200 – 400 нм использовали малогабаритный универсальный спектрофотометр Avaspec–3648 с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм. Излучение центральной зоны разряда фокусировалось кварцевой линзой на входное окно волоконного световода, через который попадало на входную щель. Регистрация спектра в цифровой форме и его обработка осуществлялась с помощью программного обеспечения из комплекта спектрофотометра. Спектры регистрировались с накоплением сигнала, отсеиванием шумов и усреднением результатов многочисленных отсчетов.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* – медный анод; *2* – амперметр; *3* – источник питания постоянного тока, *4* – вольтметр; *5* – разряд; *6* – катод (дистиллированная вода); *7* – оптоволоконный приемник; *8* – монохроматор Fig. 1. Experimental set-up. *1* – copper anode; *2* – ampermeter; *3* – direct current power supply; *4* – voltmeter; *5* – discharge;

6 – cathode (distilled water); 7 - fiber-optic detector; 8 – monochromator

Интенсивности полос излучения $I_{\nu'\nu''} \to 0 \to 2$,

 $2 \rightarrow 4$ $3 \rightarrow 5$ $4 \rightarrow 6$ для $1 \rightarrow 3$ переходов $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ находили путем интегрирования контуров полос. Полученные данные перестраивали в координатах $\ln[(A_{0,1} / A_{V,V^*})(I_{V,V^*} / I_{0,1}) = f(\Delta E_{V})$ (А_{V'V"} - вероятность соответствующего перехода, а ΔE_{ν} – колебательная энергия соответствующего состояния, отсчитанная от V'=0) и обрабатывали МНК-методом. По тангенсу угла наклона опредеколебательную температуру ляли состояния N₂(С³П_и). Вышеуказанная зависимость была линейной с коэффициентом корреляции не хуже 0.98.



Рис. 2. Пример описания экспериментального спектра излучения второй секвенции второй положительной системы азота модельным спектром

Fig. 2. Example of the $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, 0-2)$ spectra modeling. Dots – experiment, line – model

Для получения вращательной температуры использовалась следующая процедура. С помощью специализированного программного обеспечения CyberWit Diatomic [7] моделировался спектр излучения молекул азота в интервале длин волн, соответствующем переходу $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ 0-2). В качестве входных данных при моделировании использовались молекулярные постоянные молекулы азота [8], экспериментально определенная аппаратная функция спектрометра и рассчитанная колебательная температура. Вращательная температура молекул азота, которая в условиях наших экспериментов отождествляется с газовой, использовалась как подгоночный параметр в процедуре минимизации отклонения расчетного и измеренного частично разрешенного профиля полос перехода $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, 0-2)$ (рис. 2).

Температура газа на границе разряда определялась по показаниям остеклованной медьконстантановой терпомары. Термопара передвигалась в радиальном и продольном направлениях относительно разрядного столба. Минимальное расстояние до границы разряда, на котором термопара еще не возмущала разряд, составляло 3 мм. Поэтому температуру находили экстраполяцией полученной зависимости температуры от расстояния к границе разряда.

МЕТОДИКИ РАСЧЕТОВ

Расчет теплового баланса разряда выполнялся для двух случаев. В первом случае для простоты предполагалось, что разряд можно представить в виде цилиндра с эффективным объемом, равным объему реального разряда, и пренебречь теплопереносом к катоду и аноду. Во втором случае решалась задача для реальной геометрии разряда и для двумерного случая.

I. Для стационарного случая и цилиндрической геометрии одномерное уравнение теплопроводности имеет вид:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}(r\lambda(T)\frac{dT}{dr}) + jE\delta = 0, \qquad (1)$$

где $\lambda(T)$, *T*, *j*, *E*, δ — коэффициент теплопроводности, температура, плотность тока, напряженность электрического поля и доля энергии, переходящая в тепло соответственно.

Плотность тока выразим через проводимость плазмы, предполагая, что распределение концентрации электронов по радиусу описывается функцией Бесселя первого рода нулевого порядка, то есть:

$$jE = n_{e0} e V_D E J_0(\frac{2.405r}{R}),$$
 (2)

где n_{e0}, e, V_D, J₀, R – концентрация электронов на

оси разряда, заряд электрона, скорость дрейфа электронов, функция Бесселя и радиус реактора соответственно.

Вводя обозначение $F = n_{e0} e V_D E \delta$ и преобразуя уравнение (1) с учетом (2), получим:

$$\int_{T_0}^{T_R} \lambda(T) + F(\frac{R}{2.405})^2 [1 - J_0(\frac{2.405r}{R})] = 0, \quad (3)$$

где T_0, T_R — температуры на оси и на стенке разряда соответственно.

Учтем, что в случае цилиндрической геометрии разряда справедливо выражение:

$$\frac{i}{\pi R^2} = 2eV_D n_{e0} \int_0^1 J_0(x) x dx = 0.43 eV_D n_{e0}$$
(4)

Из (4) следует, что
$$F = \frac{iE\delta}{0.43\pi R^2}$$
 и выраже-

ние (3) можно записать в виде:

$$\int_{T_0}^{T_R} \lambda(T) + 0.132 IE\delta \cdot [1 - J_0(\frac{2.405r}{R})] = 0$$
 (5)

Численное решение уравнения (5) позволяет получить профиль распределения температуры по поперечному сечению разряда T(r), зная значение тока разряда *i*, величину напряженности электрического поля *E* и долю энергии, переходящей в тепло. В качестве граничных условий необходимо задать нулевой тепловой поток на оси разряда (условие осесимметричности) и температуру на "стенке" (границе) разряда.

II. Для стационарного случая двумерное уравнение теплопроводности имеет вид:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial r}) + \lambda(T)\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + jE\delta = 0$$
(6)

В качестве граничных условий для численного решения уравнения (6), помимо нулевого теплового потока на оси и температуры на "стенке", задаваемой в виде функции от z, дополнительно необходимо задать значения температуры на катоде $T_{z=0}$ и температуры на аноде $T_{z=0,01}$.

Численное решение уравнения (6) позволяет получить профиль распределения температуры T(r, z).

Из полученных зависимостей T(r) или T(r, z) можно определить среднюю температуру по сечению реактора, значение которой дает выражение:

$$\overline{T} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^{R_2 \pi} \int_0^{R_2 \pi} Tr dr d\varphi = \frac{2}{R^2} \int_0^R Tr dr \cdot$$
(7)

Сравнив рассчитанную среднюю температуру в разряде с экспериментально измеренной, можно оценить применимость того или иного из описанных подходов к анализу теплового баланса нашего разряда. Доля энергии, переходящая в тепло, рассчитывается в ходе физико-химического моделирования разряда. Детально процедура построения модели плазмы описана в [9-11]. Отметим лишь, что при решении уравнения Больцмана в двучленном приближении учитывались столкновения электронов с молекулами N₂, O₂, H₂O и атомами Ar, электрон-электронные соударения, а также столкновения второго рода с колебательновозбужденными молекулами N₂, O₂, H₂O в основных электронных состояниях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для межэлектродного расстояния 10^{-2} м, тока разряда *i*=4·10⁻² А определенная экспериментально напряженность поля в положительном столбе разряда *E* составляла 6,7·10⁴ В/м, измеренный радиус катодного пятна *R* был равен 1,5·10⁻³ м, рассчитанная доля энергии, переходящей в тепло, составила 0.86. Экспериментально определенная по второй положительной системе азота температура газа составила $T_{u_{3M}}=1500\pm100$ К. Указана случайная погрешность по данным пяти измерений с доверительным интервалом 0,95.

Распределение температуры за пределами разряда на различных расстояниях от его оси приведено на рис. 3. Для одномерного случая температура на границе разряда принималась равной 450 К, для двумерной задачи граничное условие записывалось в виде

$$T_{cm} = 363 + 176,85 \cdot \frac{Z}{Z_{max}} [K].$$

Температура анодного пятна, определенная с помощью оптического пирометра, составила $T_{z=max}$ =1100 К. Температура катода $T_{z=0}$ =363 К.



Рис. 3. Изменения температуры вне разряда в продольном (координата z отсчитана от катода) и поперечном (координата r отсчитана от центра разряда) направлениях. *1*- z=10⁻³ м; 2- z=5·10⁻³ м; 3- z=9·10⁻³ м

Fig. 3. Temperature changes outside the discharge to longitudinal (z is the distance from the cathode) and cross directions (r= distance from the discharge center). I- z=10⁻³ m; 2- z=5·10⁻³ m; 3- z=9·10⁻³ m

Результаты расчета профиля распределения температуры по радиусу разряда для одномерного случая приведены на рис. 4. Отметим, что в работе [12] табулированы значения коэффициентов теплопроводности воздуха в зависимости от температуры для двух случаев: 1 – для случая атмосферного воздуха (рис. 5а); 2 – для диссоциированного воздуха (рис. 5б). Решение уравнения теплопроводности для одномерного случая проводилось с использованием обеих зависимостей $\lambda(T)$.



Рис. 4. Профили распределения температуры по радиусу разряда для случая атмосферного (а) и диссоциированного (б) воздуха Fig. 4. Radial temperature distribution. a – athmospheric air,

f = distribution: a = atimospheric all, f = dissotiated air



Рис. 5. Теплопроводность $\lambda(T)$ в зависимости от температуры: а – атмосферный воздух, б – диссоциированный воздух [12] Fig. 5. Heat conductivity vs temperature: a – atmospheric air, б – dissotiated air [12]

Именно линейно аппроксимируемая зависимость рис. 5а используется, как правило, при анализе теплового режима разрядов пониженного давления, температура газа в которых не превышает величину ~600 К. Расчет с использованием данной зависимости в нашем случае дает среднюю температуру в разряде ~1950 К. Теплопроводность для диссоциированного воздуха (в терминологии автора [12]) начинает превышать таковую для атмосферного с температуры ~1200 К. Использование этой зависимости дало величину средней температуры в разряде ~1850 К, приближая ее к экспериментально наблюдаемой. Учитывая высокие, по сравнению с разрядами пониженного давления, газовые температуры и тот факт, что речь идет о плазме газового разряда, мы полагаем, что при расчетах тепловых режимов следует использовать именно теплопроводность диссоциированого воздуха. Она и использовалась в дальнейшем при решении двумерной задачи.

На рис. 6(а) показан внешний вид разряда. Непосредственно разрядный канал в сечении представляет собой трапецию, однако с целью упрощения численного решения уравнения теплопроводности, нами была предпринята попытка заменить трапецеидальное сечение прямоугольным с эквивалентной площадью. Профиль распределения температуры в разряде для такого случая показан на рисунке 6(б). Усредненная по разряду температура составила 1750 К, что ближе к экспериментально определяемой температуре по сравнению с одномерным случаем, однако желаемого согласия между моделью и экспериментом, на наш взгляд, данный подход не обеспечивает. Результат расчета профиля распределения температуры для реальной геометрии разряда представлен на рисунке 6(в). Усредненное значение температуры в 1660 К лишь на 60 К превышает крайнюю границу доверительного интервала для экспериментального значения температуры.



Рис. 6. Вид разряда (а), профиль распределения температуры для эквивалентного цилиндра (б, T_{cp}=1750 K) и строгой геометрии разряда (в, T_{cp}=1660 K). z- координата вдоль оси разряда, отсчитанная от катода, г- радиальная координата Fig. 6. Discharge photo (a), temperature distributin for the cylindrical (б) and real (в) discharge geometry. z is the distance from the cathode, r is distance from the discharge center

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование одномерного уравнения теплопроводности для описания баланса тепла в разряде атмосферного давления с жидким катодом

некорректно. Для адекватного описания процессов теплопереноса в разряде необходимо учитывать продольное распределение температуры в совокупности с реальной геометрией разряда. Работа выполнена при поддрежке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Госконтракты №14.В37.21.1175, №14.В37.21.0763), РФФИ №12-02-31074 а

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Brugeman P., Leys C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 053001.
- 2. Mitra B., Levey B., Gianchandani Y. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2008. V. 36. P. 1913.
- Choi H.S., Rybkin V.V., Titov V.A., Shikova T.G. Ageeva O.A. // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 200. N 14-15. P 4479.
- Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 3;
 Воbkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A., Rybkin V.V.

// Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011.
 V. 54. N. 8. P. 3 (in Russian).

 Bruggeman P., Liu J.J., Degroote J., Kong M.G., Vierendeels J., Leys C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 215201.

- Bruggeman P., Ribezl E., Maslani A., Degroote J., Malesevic A., Rego R., Vierendeels J., Leys C. // Plasma Sources Sci. Technol. 2008. V. 17 P. 025012.
- Xiaofeng T. Diatomic: A spectral simulation program for diatomic molecules on Windows platforms, release 1.28 (2004). http://www.cyber-wit.com.
- Huber K.P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure: constants of diatomic molecules. New York: Van Nostrand-Reinhold. 1979. 716 p.
- Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kulentsan A.L., Choi H.-S. // Plasma Chem. Plasma Process. 2006. V. 26. N 6. P. 543.
- Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Холодков И.В., Титов В.А. // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 3. С. 357; Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kholodkov I.V. Titov V.A. //
- High Temperature. 2002. V. 40. N 3. P. 323.
 11. Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Аржаков Д.А. // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. N 4. С. 498;
 Rybkin V.V., Smirnov S.A., Titov V.A., Arzhakov D.A. // High Temperature. 2010. V. 48. N 4. P.476.
- Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз. 1963. 708 с.; Vargaftik N.B. Handbook on thermal-physic properties of gases and liquids. М.: Physmatgiz. 1963. 708 p. (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

УДК 546.31.549.76

Г.К. Шурдумов, Ю.Л. Карданова, Б.К. Шурдумов

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МОЛИБДАТА МЕДИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ CuSO₄ - Na₂CO₃ - MoO₃

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

Изучены термодинамические и кинетические основы взаимодействия компонентов системы сульфат меди (II) – карбонат натрия – оксид молибдена (VI) и установлено, что реакция MoO₃ с сульфатно-карбонатной смесью меди (II) и натрия протекает при более низкой температуре и с большей скоростью, чем с чистыми сульфатом меди (II) и карбонатом натрия. Разработан рациональный способ синтеза молибдата меди (II), и дана классификация частиц полученного порошка СиMoO₄.

Ключевые слова: молибдат меди, твердофазный синтез, кинетика, взаимодействия

Молибдаты и вольфраматы двухвалентных элементов как перспективные материалы современной техники представляют заметный интерес [1, 2]. В частности, молибдат меди (II) находит применение для приготовления реактива Швейцера [Cu(NH₃)₄](OH)₂, используемого в производстве медноаммиачных волокон, в качестве пигмента в красках, ингибитора коррозии, катализатора реакции разложения пероксида водорода и окисления пропилена [1, 3]. Наряду с этим, у молибдата меди (II) сильно выражена тенденция к образованию комплексных соединений – истинных и типа двойных солей [3-6], обладающих интересными в научном и прикладном отношениях свойствами.

Заслуживает внимания также различие скоростей реакций образования аммиачных комплексов с молибдатом и вольфраматом меди (II) - мгновенная у CuMoO₄ и весьма замедленная у CuWO₄ явление, которое может представить интерес в технологии переработки вольфраммолибденового сырья. Однако известные способы получения этого соединения, основанные на обменных процессах растворимых солей меди (II) с молибдатами щелочных металлов в водных растворах и на твердофазных реакциях взаимодействия оксидов меди (II) и молибдена (VI) характеризуются рядом недостатков. В частности, в случае водной технологии существенное значение имеет рН, поскольку состояние молибдат-ионов, зависит от него: pH>6,5-MoO₄²⁻, pH 6,5-5,5 MoO₄²⁻↔ Mo₆O₂₁⁶⁻, pH 4-1,2 Мо₆О₂₁⁶⁻↔ Мо₈О₂₇⁶⁻. С другой стороны, раствор сульфата меди, обычно используемый для синтеза СиМоО₄ имеет рН≈5. Отсюда следует невозможность получения водным способом свободного от изополимолибдатов СиМоО₄. При твердофазном же его синтезе скорость реакции, согласно теории Вагнера – Шмальцрида [7, 8], будет лимитироваться диффузией ионов через слой образующегося продукта процесса, температурный коэффициент которого невелик.

Кроме того, имеет значение также и относительно высокая летучесть MoO_3 , составляющая при температуре плавления (с возгонкой) (795°С) более 267 Па, которая может оказать заметное влияние на стехиометрию CuMoO₄. Таким образом, проблема синтеза молибдата меди(II) не может быть решена рационально на основе реакций в водных растворах и взаимодействия оксидов меди (II) и молибдена (VI) в твердых фазах.

В связи с этим, на взгляд авторов, одним из возможных вариантов оптимизации технологии получения молибдата меди (II) является подбор такой физико-химической системы, за счет реакций в которой возможно формирование термически нестабильной промежуточной фазы – донора высокодефектного CuO, вступающего в момент его образования в химическое взаимодействие с термически активированным MoO₃ с образованием CuMoO₄.

При этом априори, исходя из свойств реагентов и обусловленных ими реакций, можно ожидать, что реальным объектом, обладающим указанными свойствами модельного композита веществ, может являться система CuSO₄ – Na₂CO₃ – MoO₃, в которой при ее термической обработке возможны процессы преобразования исходной смеси реагентов в комплекс тройных взаимных систем обмена Na,Cu||CO₃,SO₄ и вытеснения Na(Cu)CO₃(SO₄) – MoO₃. В соответствии с изложенным, цель настоящей работы – обоснование в рамках представлений термодинамики и некоторых других теоретических представлений химии, а также данных кинетических измерений, возможности оптимизации твердофазного способа синтеза молибдата меди (II) через систему CuSO₄ – Na₂CO₃ – MoO₃ и разработка на ее основе рационального метода получения CuMoO₄, отличающегося высокой производительностью процесса и высоким выходом основного вещества марки «х.ч.».

Для ее достижения в работе использовались термодинамический и кинетический (термогравиметрический) методы, рентгенофлуоресцентный элементный анализ (РФлА) (рентгенофлуоресцентный анализатор МАКС- GV), РФА (рентгеновский дифрактометр Дрон-6), визуальнополитермический метод, методы химического и седиментационного анализов.

В качестве исходных веществ использовались перекристаллизованные и обезвоженные сульфат меди (II), карбонат натрия и оксид молибдена (VI) марки «х.ч.», «чда», «х.ч.» соответственно. Значения термодинамических параметров реагентов и продуктов реакций взяты из [9-13]. Изобарно – изотермические потенциалы реакций и их константы равновесия рассчитывались по методу Темкина – Шварцмана и уравнению изотермы Вант-Гоффа [14]. Математическая обработка данных кинетических измерений, которые проводились при температурах 300, 400, 500°С, осуществлялась уравнениям по Ерофеева-Колмого-рова [15, 16], Саковича [17], Аррениуса [18].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АС-ПЕКТЫ ВОЗМОЖНОСТИ ОПТИМИЗАЦИИ ПРО-ЦЕССА СИНТЕЗА МОЛИБДАТА МЕДИ(II) ТВЕР-ДОФАЗНЫМ СПОСОБОМ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ CuSO₄ – Na₂CO₃ – MoO₃

Ниже (табл. 1, рис. 1) представлены данные по расчету изобарно-изотермических потенциалов и констант равновесия всех допустимых в системе CuSO₄ – Na₂CO₃ – MoO₃ реакций, куда для сравнения включены также данные по реакции CuO и MoO₃, лежащей в основе классического твердофазного метода синтеза CuMoO₄.

Как видно из этих данных, реакции (1–6), связанные с процессами обмена и вытеснения в системах Na,Cu//CO₃,SO₄ и CuCO₃ – MoO₃, характеризуются значительной термодинамической вероятностью, тогда как процессы (7) и (8) в условиях синтеза и термической стабильности CuMoO₄ термодинамически маловероятны или запрещены. Первые признаки их термодинамической возможности появляются только при температурах выше 1038,7 и 1433 К соответственно. В отличие от них термодинамическая вероятность самопроизвольного протекания реакции (9) велика (табл. 1).

ΔrG[°]_T, кДж/моль



Рис. 1. Графики функций $\Delta G^{o}_{T} = \phi(T)$ реакций в системе CuSO₄ - Na₂CO_{3.} - MoO₃. Цифры на политермах изобарных потенциалов соответствуют порядковым номерам реакций в табл. 1

Fig. 1. Graphs of $\Delta G^{o}T = \phi$ (T) for reactions in CuSO₄ - Na₂CO₃. - MoO₃ system. Numbers on polytherms of Gibbs energies correspond to serial numbers of reactions in Table 1

В то же время, как показано авторами работы [19], реакционная способность реагентов в системе $Na_2CO_3 - MoO_3$ относительно низка и не коррелирует с энергетикой процесса (табл. 1). В частности, по их данным при 623 К и 723 К в течение 8 часов в Na_2MoO_4 превращается, соответственно, 8,17 и 65,41% Na_2CO_3 и только при 773 К и выше процесс завершается за 0,5-1,0 час. Очевидно, это обусловлено кинетическими затруднениями, связанными с высокими значениями энергии кристаллических решеток и температур плавления Na_2CO_3 и MoO_3 , равными, соответственно, 2337,08 и 25588,59 кДж/моль, 858 и 795°С. По-

видимому, имеет значение также высокая температура диссоциации МоО₃, которая, по данным работы [20], протекает при температуре выше 1973 К. Таким образом, при термической обработке системы CuSO₄ - Na₂CO₃ - MoO₃ из ожидаемых в ней реакций обмена и вытеснения в тройных взаимных системах Na,Cu//CO₃,SO₄, CuCO₃ - MoO_3 , $CuSO_4 - MoO_3$, $Na_2SO_4 - MoO_3$, $Na_2CO_3 - MoO_3$, $Na_3CO_3 - MoO_3$, Na_3CO_3 МоО3, из-за термодинамических ограничений и кинетических затруднений наиболее вероятны процессы обмена и вытеснения в системах Na,Cu//CO₃,SO₄ и CuCO₃ - МоО₃ - значения нормального сродства реагентов в них наиболее отрицательны. Другими словами, как следствие оптимальных значений термодинамических критериев реакционной способности химических систем (табл. 1), определяющими возможность синтеза $CuMoO_4$ на основе системы $CuSO_4 - Na_2CO_3 - Na_2CO_3 - Na_2CO_3$ МоО₃ оказываются реакции (1), (5) и связанные с ними процессы (2-4) и (6). В связи с этим, заслуживает внимания реакция (1), в результате которой в базовой системе накапливается термически нестабильный карбонат меди (II) (его синтез осуществляют из CuO или Cu₂(OH)₂ и CO₂ под давлением 20 кбар при 450÷500°С) [21, 22] – донор высокодефектного оксида меди (II), находящегося в условиях синтеза CuMoO₄ в динамическом (переходном) состоянии. Как видно из данных табл. 1 от других вероятных в системе CuSO₄ – Na₂CO₃ – МоО3 реакций ее отличает монотонный рост изобарно-изотермиче-ского потенциала с температурой – следствие уменьшения энтропии: $\Delta_r H^{\circ}_{298} < 0$, $\Delta_r S^{\circ}_{298} < 0, -T \Delta_r S^{\circ}_{298} > 0,$ т.е. возможность этой реакции ($\Delta_r G^{\circ}_T < 0$) определяется действием энтальпийного фактора, который перекрывает противодействие энтропийного фактора (по абсолютному значению $|\Delta_r H^{\circ}_{298}| > |T\Delta_r S^{\circ}_{298}|).$

Однако, как можно заметить из приводимых в табл. 1 значений $\Delta_r G^{\circ}_T = \phi(T)$, перекрывание энтальпийным фактором энтропийного фактора так значительно, что последний заметных влияний на экзотермичность реакции (1) и, следовательно, на энергетику процесса синтеза CuMoO₄ не может оказать.

При этом, как нетрудно заметить, вероятны два пути перехода образующегося по (1) CuCO₃ в молибдат меди (II) – через (2) и (4) или же через (5), из сопоставления энергетики и значений констант равновесий которых следует вывод о большей вероятности (5), являющейся определяющей скорость (производительность) и оптимальность процесса синтеза молибдата меди (II).

В связи с этим, очевидно, имеет смысл обсудить реакцию (5), наряду с термодинамическим подходом, также и в рамках иных теоретических представлений химии и, в частности, теории переходного состояния Эйринга, основанной на бесспорном и обязательном для любой кинетической системы положении о том, что на пути химической реакции от исходных веществ к продуктам, система должна пройти через какое-то промежуточное состояние (активный комплекс), скорости распада которого пропорциональна скорость процесса в целом. При этом, надо полагать, реакционная способность или средняя продолжительность жизни активного комплекса зависит от свойств образующих его частиц. Они, очевидно, тем больше или меньше, соответственно, чем сильнее выражены их поляризационные взаимодействия [21] и кислотно-основные характеристики продуктов реакции [23].

Таблица 1

Изобарно-изотермические потенциалы Δ_rG⁰_T и константы равновесия К^oр реакций в системе CuSO₄ - Na₂CO₃ - MoO₃

<i>Table 1</i> . ΔrG ⁰ T Gibbs energies and equ	uilibrium constants K°p of reaction	s in CuSO ₄	- Na ₂ CO ₃	MoO ₃ system	
		$\Delta_{ m r} { m G^{\circ}}_{ m T}$, кДж/моль и К $^{\circ} { m p}$			
Реакции	Уравнения $\Delta_{r} G_{T} = \phi(T)$	при температурах, К			
		573	673	773	
1. $CuSO_4 + Na_2CO_3 =$	$\Delta_{\rm r} {\rm G}_{\rm T}^{\circ} = -81,73 + 0,01052 {\rm T} -$	-75,50	-74,30	-73,03	
= CuCO ₃ +Na ₂ SO ₄	$- M_o \Delta_r C_p^{\circ} T$	$7,61 \cdot 10^5$	$5,83 \cdot 10^5$	$1,21 \cdot 10^5$	
$2 C_{2}C_{2} = C_{2}C_{2} + C_{2}C_{2}$	$\Delta_{\rm r} {\rm G}_{\rm T} = 40,71-0,16843{\rm T}+$	-55,97	-72,89	-88,28	
2. $CuCO_3 = CuO + CO_2$	$M_o \Delta_r C_p^{\circ} T$	$1,0.10^{5}$	$4,53 \cdot 10^5$	$9,21 \cdot 10^5$	
3. $CuSO_4 + Na_2CO_3 =$	$\Delta_{\rm r} {\rm G}^{\circ}_{\rm T} = -41,02-0,15791{\rm T} +$	-131,47	-147,19	-161,31	
= CuO + CO ₂ + Na ₂ SO ₄	$+ M_o \Delta_r C_p^{\circ} T$	$9,58 \cdot 10^{11}$	$2,65 \cdot 10^{10}$	$7,91 \cdot 10^{10}$	
$4 C_{\rm WO} + M_{\rm OO} = C_{\rm W}M_{\rm OO}$	$\Delta_{\rm r} {\rm G}_{\rm T} = -13,17-0,0285864{\rm T}+$	-53,50	-56,12	-59,22	
4. $CuO+100O_3 - Cu100O_4$	$+ M_o \Delta_r C^{\circ}_p T$	$7,54 \cdot 10^4$	$2,36 \cdot 10^4$	$1,00.10^4$	
5. $CuCO_3 + MoO_3 =$	$\Delta_{\rm r} {\rm G}^{\circ}_{\rm T} = 3,58 - 0,19701 {\rm T} -$	-109,47	-129,01	-147,50	
= CuMoO ₄ + CO ₂	$- M_o \Delta_r C_p^o T$	9,18·10 ⁹	$1,03 \cdot 10^{10}$	$1,12 \cdot 10^{10}$	
6. $CuSO_4 + Na_2CO_3 + MoO_3 =$	$\Delta_{\rm r} {\rm G}^{\circ}_{\rm T} = -78,11-0,18649 {\rm T} -$	-184,97	-203,31	-223,26	
$= CuMoO_4 + CO_2 + Na_2SO_4$	$- M_o \Delta_r C_p^o T$	7,23·10 ¹⁶	5,99·10 ¹⁵	$1,04 \cdot 10^{15}$	
7. $CuSO_4 + MoO_3 =$	$\Delta_{\rm r} {\rm G}^{\circ}_{\rm T} = 175,92 - 0,21890{\rm T} -$	50,23	27,75	5,45	
= CuMoO ₄ + SO ₃	$- M_o \Delta_r C_p^{\circ} T$	$2,64 \cdot 10^{-5}$	7,02·10 ⁻⁴	0,41	
$8. Na_2SO_4 + MoO_3 =$	$\Delta_{\rm r} {\rm G}^{\circ}_{\rm T} = 269,95 - 0,18835 {\rm T} -$	160,91	141,25	121,42	
$Na_2MoO_4 + SO_3$	$- M_o \Delta_r C_p^o T$	$2,16 \cdot 10^{-15}$	1,09.10-11	6,00·10 ⁻⁹	
9. $Na_2CO_3 + MoO_3 =$	$\Delta_{\rm r} {\rm G}_{\rm T} = 13,4 - 0,15612 {\rm T} -$	-76,71	-99,88	-109,15	
= Na ₂ MoO ₄ +CO ₂	$-M_o\Delta_r C_p^o T$	9,81·10 ⁹	$5,64 \cdot 10^7$	$2,37 \cdot 10^7$	

Действительно, если допустить образование в системе СиСО₃ – МоО₃ активного комплекса типа MoO₃ ... CuMoO₃, то, как нетрудно заметить, ион меди (II), обладающий в активном комплексе, кроме Hg²⁺-иона, максимальным среди двухзарядных катионов поляризующим потенциалом (1,03) подвергнет плоский карбонат-ион мощному контраполяризующему действию, которое, в конечном итоге, приведет к полному разрыву связей между углеродом $CO_3^{2^2}$ -иона и одним из его O^{2^2} -ионом с акцептированием последнего сильной кислотой катионом меди (II) с образованием весьма реакционноспособного оксида меди (II), мгновенно реагирующего с термически активированным оксидом молибдена (VI) - кислотой, с образованием СиМоО₄. Существенное значение имеет здесь также и анионный фактор, поскольку карбонат-ион сильнейшее основание, после акцептирования одного из его кислородных ионов катионом меди (II), переходит в антиоснование – кислоту СО₂, которая

ом (1,03) текания реакции необходимо не только чтобы ому кон- $\Delta_r G^{\circ}_T < 0$ (возможность самопроизвольного протеконечном кания процесса), но и чтобы ее скорость была заей между метной, что наглядно иллюстрируется сравни-

данными термодинамики.

динамике реакции (9) (табл. 1). В связи с этим, наряду с анализом термодинамического аспекта процессов в базовой системе, нами изучена кинетика реакций (3), (6), (7) (табл. 1).

тельным анализом данных по кинетике и термо-

удаляется из системы в виде газа. Отсюда большая

вероятность преобразования образующегося по

(1) CuCO₃ в CuMoO₄ по (5), что коррелирует с

Однако, как известно, для реального про-

Соответствующие данные приводятся в табл. 2, 3 и в виде графиков функций α ,%= $\phi(\tau)$ и $\Delta\alpha$,%/ $\Delta\tau$ = $\phi(\tau)$ при температурах 300, 400, 500°С, представленных на рис. 2 и 3, которые, как можно заметить, имеют характерный для твердофазных

реакций S-образный вид, т.е. рассматриваемые системы в процессе их преобразования за счет протекающих в них реакций проходят индукционный период, период роста скорости, проходящей через максимум, и дальнейшего ее снижения до нуля. При этом, как следует из табл. 2, 3 и рис. 2, реакции (3), (6), (7) протекают с заметно различающимися скоростями: она максимальна для (6) и убывает в последовательности (3), (7), показывая полную корреляцию с закономерностями изменения изобарно-изотермических потенциалов указанных процессов. В итоге, как показывает эксперимент, вследствие реализации в системе $CuSO_4 - Na_2CO_3$ – MoO₃ реакций (1-6), она преобразовывается в смесь CuMoO₄ и Na₂SO₄ индифферентных друг к другу в условиях синтеза молибдата меди (II), растворимость и произведение растворимости которых составляют соответственно 27,90²⁵ и 4,72·10⁻⁷ [13, 24] т.е. имеется возможность их количественного разделения.

Таким образом, на основе системы CuSO₄ – Na₂CO₃ – MoO₃ может быть достигнута поставленная в настоящей работе цель.

Таблица 2

	•	500°C		600°C		700°C		E,
Система	τ, мин	α, %	К	α, %	К	α, %	К	кДж/моль 300÷500°С
3. $CuSO_4 + Na_2CO_3 =$ = $CuO + Na_2SO_4 + CO_2$	2 5 7 10 15 17 30 37 50 67 80 107 120	16,61 25,78 31,42 47,51 55,46 66,46 72,12 75,45 84,93 85,81 90,35 91,22	0,067	- 44,33 - 74,46 - 90,99 - 96,33 - 97,05 - 99,13	0,145	88,11 90,12 99,11 99,35	0,296	23,25

Основные кинетические параметры взаимодействия реагентов в системе CuSO₄ - Na₂CO₃ *Table 2.* The main kinetic parameters of interaction of agents in the CuSO₄ - Na₂CO₃ system

Таблица З

Основные кинетические параметры взаимодействия реагентов в системе CuSO₄ - Na₂CO₃-MoO₃ *Table 3.* The main kinetic parameters of interaction of agents in the CuSO₄ - Na₂CO₃-MoO₃ system

•		300°C	2	400°	C	500	°C	E,
Система	τ, мин	α, %	К	α, %	К	α, %	К	кДж/моль 300÷500°С
	5	0,1753		0,3479				
	15	0,3343		0,5559				
	30	1,5296		0,7254				
6. $CuSO_4 + Na_2CO_3 + MoO_3 =$ = $CuMoO_4 + CO_2 + Na_2SO_4$	50	-		0,8417		0,3689		
	60	0,6094	0.190	-	0.206	0,8165	0.515	10.27
	90	0,6346	0,180	-	0,280	0,9933 0,9997	0,515	19,57
	120	0,6414		0,9724				
	150	0,6443		0,9837				
	180	0,6540		0,9924				
	210	0,6558		0,9998				
	5	0,018		0,0220		0,0576		
	15	0,0903		0,0930		0,1770		
	30	0,1134		0,1401		0,4055		
	50	-		0,2249		0,5577		
7 $C_{\rm H}SO + M_{\rm H}O = C_{\rm H}M_{\rm H}O + SO$	60	0,1290	0 0000	-	0.0014	-	0.0050	21.59
7. $CuSO_4 + WOO_3 - CuWOO_4 + SO_3$	90	0,1343	0,0009	-	0,0014	0,6869	0,0030	51,58
	120	0,1373		0,2526		0,6917		
	150	0,1382		0,2722		-		
	180	0,1403		0,2742		-		
	210	0,1418		-		-		



Рис. 2. Графики функции а%= $\phi(\tau)$ в системе CuSO₄-Na₂CO₃--MoO₃ при температурах 300, 400, 500°C





Рис. 3. Графики функции $\Delta \alpha / \Delta \tau = \phi(\tau)$ для реакции в системе CuSO₄- Na₂CO₃ - MoO₃ при температурах 300, 400, 500°C Fig. 3. Graphs of $\Delta \alpha / \Delta \tau = \phi(\tau)$ for the reaction in the CuSO₄- Na₂CO₃-MoO₃ system at temperatures of 300, 400, 500°C

СИНТЕЗ МОЛИБДАТА МЕДИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ CuSO₄ – Na₂CO₃ – MoO₃ И ЕГО ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Для синтеза молибдата меди(II) на основе системы CuSO₄ – Na₂CO₃ – MoO₃ исходные вещества тщательно растирают и просеивают через сито (0,25 мкм), после чего из полученных отсевов в соответствии с уравнением реакции

 $CuSO_4+MoO_3+Na_2CO_3=CuMoO_4+Na_2SO_4+CO_2↑$ составляют смесь заданной массы, которая вносится в тигель, куда для ее гомогенизации добавляется ацетон, удаляемый в последующем полностью до начала реакции. Затем тигель с реагентами ставят в печь, медленно поднимают температуру до 500°C (точность ±5°C) и выдерживают до достижения системой постоянной массы (40-50 мин). Потеря CO_2 при этом составляет обычно 99,99% от теоретической. Полученный таким образом спек охлаждают до комнатной температуры, выщелачивают горячей (70-80°С) дистиллированной водой, осадок CuMoO₄ отфильтровывают, промывают на фильтре дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ион. Полученный продукт сушат при 200-250°С в течение часа, а затем прокаливают в муфельной печи при температуре 300°С до постоянной массы. Выход меди(II) молибденовокислой составляет 99,15% от теоретического.

Идентификация синтезированного CuMoO₄, как это указано выше, проводилась методами количественного рентгенофлуоресцентного элементного анализа (РФлА), РФА, химического и визуально-политермического анализа.

При этом в основу методики химического определения меди в синтезированном молибдате меди положена реакция его разложения в растворе карбонатом натрия по уравнению:

 $CuMoO_4 + Na_2CO_3 = CuO + Na_2MoO_4 + CO_2 \uparrow$

При этом молибдат меди и карбонат натрия берутся в мольном отношении 1:1,12. Раствор последних выдерживается в печи при температуре $80-90^{\circ}$ С до полного разложения CuMoO₄, далее систему охлаждают, осадок CuO отфильтровывают, промывают на фильтре до отрицательной реакции на ион MoO₄²⁻, фильтр с осадком оксида меди(II) сушат, сжигают и медь определяют весовым методом в форме CuO. Для определения молибдена использовался разработанный авторами работы [25] метод обратного осаждения из фильтрата от CuO молибдена хлоридом бария в виде BaMoO₄, являющегося его весовой формой.

В табл. 4 приводятся данные по составу исходных смесей, выходу CuMoO₄ и результаты его анализа химическим, и количественным элементным рентгенофлуоресцентным методами.

Эти данные находят подтверждение также и в результатах рентгенофазового анализа CuMoO₄ (табл. 5) и в значении его температуры плавления, равном 830° С, что хорошо согласуется с литературными данными [3].

Как следует из изложенного, на основе системы CuSO₄ – Na₂CO₃ – MoO₃, может быть разработан рациональный метод синтеза молибдата меди(II) марки «х.ч.».

В связи с известными и возможными областями применения CuMoO₄, представляют интерес данные по размерам его частиц. Ниже в таблице 6 представлены результаты седиментационного анализа [26] порошка синтезированного молибдата меди.

Таблица 4

Состав исходных смесей реагентов, выход и результаты химического анализа, РФлА молибдата меди, синтезированного в системе CuSO₄ -Na₂CO₃-MoO₃*

Table 4. Composition of primary mixtures of reagents, yield and result of chemical X-ray fluorescence analysis of copper tungstate synthesized in the CuSO₄-Na₂CO₃-MoO₃ system*

в исходной смеси реа- гентов, г Выход СцМоО4,% и при прокаливании, г		г при прокаливании, г	Co	одержание,9	6	Содержание основ- ного вешества в	синтезированном препарате (cp), %	Мольное ни n(CuO):r	отноше- ie h(MoO ₃)	Максимальное со- держание основных приме- сей, %
став		epr	Cu,	Mo	O ₃ ,					
200		гој	теор/эксп	теор	/эксп	XA	РФлА	XA	РФлА	РФлА
)		Ι	XA	XA	РФлА					
47,33г Na ₂ CO ₃ + 64,28г MoO ₃ + 71,45г CuSO ₄	99,15	6,0·10 ⁻³	35,72/35,61 35,72/35,64 35,72/35,60	64,28/64,15 64,28/64,10 64,28/64,16	64,28/64,21	99,75	99,89	1:1,0007	1:1,0018	ω(K)<0,025 ω(S)=0,054 ω(Cl)=0,0004

Примечание: *Данные по РФА, РФлА образцов CuWO₄ получены с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» в рамках выполнения государственного контракта №16.552.11.7045

Note: * RFA analysis data of $CuWO_4$ were obtained using the equipment of Common Use Centre "X-ray diagnostic of matarials" in the frame of carring out the State contract No 16.552.11.7045

Таблица 5

Расчет рентгенограммы порошка синтезированного молибдата меди(II) *Table 5.* Calculation of X-ray pattern of powder synthesized copper (II) molybdate

Мали	Синтезирс	Синтезированный		Эталон		Синтези	рованный	Эта	лон
л⊍ ли-	проду	/КТ	CuM	0O _{4-x} *	л <u>е</u> ли-	про	дукт	CuM	oO _{4-x}
нии	Ι	d	Ι	d	нии	Ι	d	Ι	d
1	1	3,79	5	3,79	11	1	2,38	6	2,33
2	2	3,72	5	3,71	12	2	2,29	3	2,29
3	1	3,46	7	3,48	13	2	2,19	5	2,19
4	2	3,04	10	3,05	14	1	2,19	2	2,15
5	1	2,99	10	2,96	15	1	2,01	3	2,03
6	2	2,89	10	2,89	16	4	1,90	3	1,89
7	2	2,87	10	2,86	17	2	1,87	4	1,86
8	2	2,51	6	2,51	18	2	1,79	3	1,79
9	2	2,47	6	2,47	19	1	1,66	6	1,67
10	1	2,45	7	2,46	20	1	1,65	4	1,65

Примечание: *Эталон 26-546 PD Win. Mdb Note: *Standart 26-546 PD Win. Mdb

Таблица б

Фракционный состав порошка CuMoO₄, синтезированного в системе CuSO₄ – Na₂CO₃ – MoO₃ *Table 6.* CuMoO₄ powder fraction composition synthe-

sized	sized in $CuSO_4$ -Na ₂ CO_3 -NioO ₃ system									
r÷r	α_1^2	α_2^2	$\Delta \alpha^2$	$\Delta Q_0,\%$						
0,74÷157	0,920	0,696	0,224	24,430						
1,57÷3,52	0,696	0,250	0,446	48,630						
3,52÷7,00	0,250	0,040	0,210	22,900						
7,00÷10,56	0,040	0,010	0,030	3,270						
I	÷r		$\Delta Q_0, \mathcal{O}$	6						
0,74	÷3,52		73,060							
3,52-	÷10,56		26,17	0						

Как следует из полученных результатов, средний наивероятнейший размер его частиц со-

ставляет 2,13·10⁻⁶м. т.е. согласно [27, 28], их можно отнести к крупнозернистым.

ЛИТЕРАТУРА

- Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. Энциклопедия. 1983. 792 с.; Chemical Encyclopedic Dictionary. M.: Sov. Encyclopedia. 1983. 792 p. (in Russian).
- Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Хоконова Т.Н., Тхашоков Н.И., Кучукова М.А. Сб: Физика и химия перспективных материалов. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т 1998. С. 45-55;

Shurdumov G.K., Shurdumov B.K., Khokonova T.N., Tkhashokov N.I., Kuchukova M.A. Collection: Physics and Chemistry of Advanced Materials. Nalchik.: Kab-Balk. Univ 1998. P. 45-55 (in Russian). Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп. М.: Наука. 1990. 256 с.;
 Mokhosoev M.V., Bazarov Zh.G. Complex oxides of mo-

lybdenum and tungsten with the elements of I-IV groups. M.: Nauka. 1990. 256 p. (in Russian).

- Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Бутуханов В.Л. Двойные молибдаты и вольфраматы. Новосибирск: Наука. 1981. 136 с.;
 Mokhosoev M.V., Alekseev F.P., Butukhanov V.L. Double molybdates and tungstates. Novosibirsk: Nauka. 1981. 136 p. (in Russian).
- Fang Rui Qin, Zhao Jan Fei, Zhang Xian-Ming // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. N 7. P. 2023-2028.
- 6. Chorai T.K., Dhak D., Azizan A., Pramanik P. // Mater. Sci and Eng. B. 2005. V. 121. N 3. C. 216-223.
- 7. Wagner C.Z. // Phys.Chem. 1960. V. 34. P. 309.
- 8. Schmalzried H. Z. // Phys. Chem. N.F. 1962. N 1-4. P. 111.
- 9. **Третьяков Ю.Д.** Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978. 360 с.;

Tretyakov Yu.D. Solid-state reactions. M.: Khimiya. 1978. 360 p. (in Russian).

- Термические константы веществ. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. 1981. Вып. 10. Ч. 1. 298 с.; Thermal constants of substances. / Ed. Glushko V.P. M.: Nauka. 1981. N 10. Part 1. 298 p. (in Russian).
- Тамм М.Г., Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. М.: Издательский центр «Академия». 2004. Т. 1. 240 с.; Тамт М.G., Tretyakov Yu.D. Inorganic Chemistry. М.: Publishing Center "Academy". 2004. V. 1. 240 p. (in Russian).
- Кубашевский О., Олкокк И.Б. Металлургическая термохимия. М.: Металлургия. 1982. 392 с.;
 Kubashevskiy O., Olkokk I.B. Metallurgical thermochemistry. M.: Metallurgiya. 1982. 392 p. (in Russian).
- Рабинович В.А., Хавин В.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1991. 432 с.; Rabinovich V.A., Khavin V.Ya. Short chemical handbook. L.: Khimiya. 1991. 432 p. (in Russian).
- Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В., Лебедев В.П., Панченков Г.М., Шлыгин А.И. Курс физической химии. М.: Химия. 1970. Т. 1. 592 с.; Gerasimov Ya.I., Dreveng V.P., Eremen E.N., Kiselev A.B., Lebedev V.P., Panchenkov G.M., Shlygin A.I. The course of physical chemistry. М.: Khimiya. 1970. V. 1. 592 p. (in Russian).
- 15. Ерофеев Б.В. // Докл. АН СССР. 1946. Т. 52. № 6. 515 с.; Erofeev B.V. // Dokl. AN USSR. 1946. Т. 52. N 6. 515 р. (in Russian)
- 16. Колмогоров А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. Матем. 1937. № 3. 355 с.;

Kolmogorov A.N. // Izv. AN USSR. Ser. Math. 1937. N 3. 355 p. (in Russian)

 Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: Изд-во Томск. ун-та. 1958. 250 с.;

Кафедра неорганической и физической химии

Boldyrev V.V. Methods for studying the kinetics of thermal decomposition of solids. Tomsk: University Press. 1958. 250 p. (in Russian).

- Булгакова Т.А. Реакции в твердых фазах. М.: Изд-во МГУ, 1972. 53с;
 Bulgakova T.A. Reactions in the solid phase. М.: Moscow State University Press. 1972. 53 p (in Russian).
- Черкесов Б.Х., Дорогов М.Э., Дзуев А.Д. В сб: Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик: Эльбрус. 1978. Вып. 4. 190 с.; Cherkesov B.Kh., Dorogov M.E., Dzuev A.D. In collection: Chemistry and technology of molybdenum and tungsten. Nalchik: Elbrus. 1978. N 4. 190 p. (in Russian).
- Киндяков П.С., Коршунов Б.Г., Федоров П.И., Кисляков И.П. Химия и технология редких и рассеянных элементов. М.: Высшая школа. 1976. Ч. З. 320 с.;
 Kindyakov P.S., Korshunov B.G., Fedorov P.I., Kislyakov I.P. Chemistry and technology of rare and scattered elements. М.: Vysshaya shkola. 1976. Part 3. 320 p. (in Russian).
- Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия. 1973. Т. 2. 688 с.; Nekrasov B.V. Fundamentals of general chemistry. М.:

Khimiya. 1973. V.2. 688 р. (in Russian). 22. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир.

- YJJJC A. Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1986. Т. 3. 564 с.;
 Wells A. Structural Inorganic Chemistry. In the 3-volume.
- M. :Mir. 1986. V. 3. 564 p.(in Russian).
 23. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Из-во МГУ. 1991. 231с.;
 Whiting L.M. High-temperature solution-melts. M.: Publishing House of Moscow State University. 1991. 231 p. (in Russian)
- Каров З.Г., Мохосоев М.В. Растворимость и свойства растворов соединений молибдена и вольфрама. Новосибирск: Наука. 1993. 504 с.;
 Karov Z.G., Mokhosoev M.V. Solubility and properties of solutions of compounds of molybdenum and tungsten. Novosibirsk: Nauka. 1993. 504 p. (in Russian).
- Шурдумов Г.К. Тлимахова Е.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 11-15;
 Shurdumov G.K., Tlimakhova E.H. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 11 - 15 (in Russian).
- Цюрупа П.П. Практикум по коллоидной химии. М.: Высш. школа. 1963. 184 с.; Tsyurupa P.P. Workshop on colloid chemistry. М.: Vysshaya. Schoola. 1963. 184 p. (in Russian).
- Гусев А.И. Наноматериалы и наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2007. 416 с.;
 Gusev A.I. Nanomaterials and nanostructures, nanotechnology. M.: Physmatlit. 2007. 416 p. (in Russian)
- Пул Ч. мл., Оуэнс Φ. Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2006. 336 c.;
 Bul i. Ch. Owang F. Nanoteknology. M.: Tekhnognhera.

Pul-j. Ch., Owens F. Nanotehnology. .M.: Tekhnosphera. 2006. 336 p.(in Russian).

Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова, Е.В. Макарова

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ ДИОКСИДОМ ТИОМОЧЕВИНЫ В ВОДНО-АММИАЧНОМ РАСТВОРЕ

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

Изучена кинетика реакции восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины в водно-аммиачном растворе. Обнаружено, что реакция протекает не полностью даже при больших избытках восстановителя, а увеличение концентрации аммиака способствует повышению скорости реакции. Показано, что лимитирующей стадией процесса является расщепление молекул восстановителя с образованием анионов сульфоксиловой кислоты.

Ключевые слова: диоксид тиомочевины, сульфоксиловая кислота, константы скорости, энергия активации, ионы никеля

Восстановление ионов металлов в растворах до металла под действием химических восстановителей имеет большое практическое значение. Данные реакции лежат в основе получения коллоидных частиц, металлических порошков и покрытий на металлах и диэлектриках.

Как правило, в качестве восстановителей используют гипофосфит и боргидрид натрия [1]. К недостаткам их применения следует отнести наличие в составе получаемого металлического покрытия примесей элементов, которые содержатся в восстановителях – фосфор или бор.

Цель настоящей работы заключалась в выявлении кинетических закономерностей процесса восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины в водно-аммиачном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

При проведении исследований использовали $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ квалификации «ч». Диоксид тиомочевины (ДОТМ) – $(NH_2)_2CSO_2$ – синтезировали путем окисления тиомочевины пероксидом водорода согласно методике, описанной в литературе [2]; содержание основного вещества, определенное методом иодометрического титрования [2], составляло 99,4%. Все остальные используемые реактивы имели квалификацию «х.ч.». Растворы готовились на дистиллированной воде.

При проведении кинетических опытов по восстановлению ионов никеля диоксидом тиомочевины реакцию проводили в пробирке, помещаемой в термостат UT-2/77, объем раствора составлял 20 см³. Раствор из пробирок в ходе реакции анализировали на содержание ионов Ni²⁺ комплексонометрическим методом [3].

Осадок, образующийся в реакции, отделяли от раствора путем центрифугирования, высушивали до постоянного веса и анализировали на содержание сульфида никеля и металлического никеля по известной методике [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [5] показано, что реакция восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины в водном растворе протекает в две стадии, согласно следующему стехиометрическому механизму:

	-	-	-	-	-	
((NH_2)	$_2CSO_2 +$	$H_2O \leftrightarrow 0$	$(NH_2)_2CO$ -	$+ H_2 SO_2$	(1)

$$H_2SO_2 + Ni^{2+} \rightarrow Ni + SO_2 + 2H^+$$
(2)

Отмечается, что лимитирующей стадией является распад молекул ДОТМ, а восстановление ионов Ni^{2+} протекает не полностью. Существенным результатом является то, что в осадке не обнаруживается сульфид никеля, что характерно для других серосодержащих восстановителей, таких как дитионит натрия и гидроксиметансульфинат натрия [4].

В проведенных нами предварительных опытах обнаружено, что даже при больших избытках диоксида тиомочевины, в десятки раз превышающих концентрацию ионов никеля, в слабокислой и нейтральной средах реакция восстановления не протекает. В связи с этим, кинетические опыты проводились в водном растворе аммиака, причем концентрации последнего подбирались таким образом, чтобы исключить выпадение осадка гидроксида никеля.

В процессе восстановления ионов никеля визуально наблюдалось появление в растворе твердых частиц черного цвета. Как показал анализ, их состав соответствовал металлическому никелю без примеси сульфида.

Стехиометрическое уравнение реакции между хлоридом никеля и ДОТМ в водно-аммиачном растворе можно представить следующим образом:
$$(NH_2)_2CSO_2 + NiCl_2 + 2NH_4OH = Ni + (NH_2)_2CO + H_2SO_3 + 2NH_4Cl$$
 (3)

На рис. 1 приведены кинетические кривые изменения концентрации ионов никеля в реакции между хлоридом никеля и диоксидом тиомочевины.



Рис. 1. Зависимости концентрации ионов никеля от времени реакции (3). Условия опытов: $C_{\text{ДОТМ}}^0 = 0,11$ моль/л; C_{NH3} (моль/л): $1-1,4\cdot10^{-3}$; 2-2,8 10^{-3} ; T = 340 K

Fig. 1. Concentration of nickel ions as a function of time. Conditions: $C_{TD}^{0}= 0.11M$; $C_{NH3}(M)$: *I*-1.4 10⁻³; *2*-2.8 10⁻³; T = 340 K

Из представленных зависимостей видно, что восстановление ионов никеля даже в избытке ДОТМ протекает не полностью: наблюдается торможение реакции через 30 мин после ее начала. Как было показано в литературе [5], это наблюдается также в отсутствие аммиака и связано с накоплением тиомочевины – продукта разложения молекул диоксида тиомочевины и смещением равновесия стадии (1) в сторону исходного вещества, молекулы которого, по-видимому, не проявляют восстановительной активности.

При увеличении концентрации аммиака скорость реакции увеличивается, но степень превращения ионов никеля не изменяется.

Для сравнения скоростей восстановления ионов никеля в различных условиях протекания реакции проведена обработка кинетических кривых на начальных участках, до начала периода торможения, в полулогарифмических координатах (рис. 2).

В таблице приведены константы скорости реакции псевдопервого порядка в различных условиях, рассчитанные как угловые коэффициенты зависимостей в полулогарифмических координатах, и коэффициенты линейной корреляции (R²). Константы скорости реакции и погрешности в их числовых значениях вычисляли методом наименьших квадратов с помощью статистической функции, входящей в программу Excel.

Из данных таблицы следует, что скорость реакции возрастает с увеличением концентрации аммиака, что связано с изменением рН раствора, так как известно [2], что в щелочной среде скорость разложения ДОТМ увеличивается. По данным таблицы для концентрации аммиака 2,8.10-3 моль/л рассчитано значение энергии активации 133±28 кДж/моль. Оно согласуется с величиной энергии активации для реакции восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины в отсутствие добавок аммиака 149±10 кДж/моль [5]. Таким образом, добавка аммиака не влияет на природу лимитирующей стадии, которой в обоих случаях является распад молекул ДОТМ с разрывом связи C-S и образованием анионов сульфоксиловой кислоты.



Рис. 2. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой изменения концентрации ионов никеля в реакции (3). Условия опыта: $C^0_{\text{ДОТМ}} = 0,11 \text{ моль/л}; C_{\text{NH3}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; T = 340 \text{ K}$

Fig. 2.The logarithm of concentration of nickel ions as a function of time. Conditions: $C_{TD}^{0} = 0.11M$; $C_{NH3}=5.6 \ 10^{-3} M$; T = 340K

Таблица

Зависимость констант скорости реакции восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины от условий проведения реакции

Table. The dependence of the reaction rate constants on reaction conditions

<i>Т</i> , К	С _{дотм} , моль/л	С _{NH3} ·10 ³ , моль/л	k·10 ³ , мин ⁻¹	R^2
335	0,1105	2,8	$1,7 \pm 0,2$	0,942
340	0,1105	1,4	$1,6 \pm 0,1$	0,984
340	0,1111	0,56	$1,6 \pm 0,1$	0,983
340	0,1105	2,8	$5,3 \pm 0,4$	0,935
328	0,1100	5,6	$3,2 \pm 0,2$	0,986
328	0,1100	2,8	$0,9 \pm 0,2$	0,953

Стадии процесса восстановления в присутствии аммиака можно представить следующим образом:

$$(NH_2)_2CSO_2 + OH^- \leftrightarrow (NH_2)_2CO + HSO_2^-$$
 (4)

 $Ni(NH_3)_x^{2+} + HSO_2^{-} + OH^{-} \rightarrow Ni + H_2SO_3 + xNH_3$ (5)

В уравнении реакции (5) х, согласно данным литературы [6], принимает целочисленные значения в пределах от 1 до 6.

Параллельно с указанными реакциями возможно протекание стадий с участием анионов сульфоксиловой кислоты [7]. Во-первых, последние реагируют с растворенным кислородом:

$$\mathrm{HSO}_{2}^{-} + \mathrm{O}_{2} \to \mathrm{SO}_{2}^{-} + \mathrm{HO}_{2}^{\cdot} \tag{6}$$

$$\mathrm{SO}_{2}^{-} + \mathrm{O}_{2} \to \mathrm{SO}_{2} + \mathrm{O}_{2}^{2} \tag{7}$$

Во-вторых, образующийся SO₂ взаимодействует с сульфоксилатом по реакции:

$$SO_2 + HSO_2 \rightarrow HS_2O_4$$
 (8)

Дитионит в щелочной среде проявляет значительно меньшую восстановительную активность, чем сульфоксилат-ион [2], что также является причиной торможения реакции восстановления ионов никеля.

выводы

Установлена возможность протекания реакции восстановления ионов никеля до металла под действием диоксида тиомочевины в водноаммиачном растворе.

Показано, что указанный процесс состоит из двух стадий; восстановление ионов никеля проходит не полностью вследствие обратимости лимитирующей стадии расщепления молекул диоксида тиомочевины.

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

ЛИТЕРАТУРА

- Левит Р.М. Электропроводящие химические волокна. М.: Химия. 1986. 200 с.; Levit R.M. Electroconducting chemical fibres. М.: Khimiya. 1986. 200 p. (in Russian).
- Буданов В.В., Макаров С.В. Химия серосодержащих восстановителей (ронгалит, дитионит, диоксид тиомочевины). М.: Химия. 1994.144 с.;
 Budanov V.V., Makarov S.V. Chemistry of sulfurcontaining reductants (rongalit dithionite thiourea dioxide)

containing reductants (rongalit, dithionite, thiourea dioxide). M.: Khimiya. 1994. 144 p. (in Russian)

- Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия. 1972. 504 с.; Alekseev V.N. The quantitative analysis. М.: Khimiya.
- 1972. 504 р. (in Russian).
 4. Егорова Е.В. Физико-химические аспекты применения восстановителей-производных сульфоксиловой кислоты в процессах металлизации волокна нитрон. Дис. ... к.х.н. Иваново: ИХТИ. 1991. 161 с.;

Egorova E.V. Physicochemical aspects of application of reductants-derivatives of sulfoxilic acids in processes of metallization of a nitron fibre. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo: IKhTI. 1991. 161 p. (in Russian).

 Абдуразаков Х.Х., Макаров С.В., Акбаров Д.Н., Буданов В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып. 1. С. 67 – 69; Abdurazakov Kh.Kh., Makarov S.V., Akbarov D.N.,

Budanov V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1990. V. 33. N 1. P. 67 - 69 (in Russian).

 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.; Lurie Yu. Yu. Handbook on Analytical Chemistry. М.:

Lurie Yu. Yu. Handbook on Analytical Chemistry. M.: Khimiya. 1998. 448 p. (in Russian).

 Поленов Ю.В., Николаев А.В., Егорова Е.В., Бельцова Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 82-85;

Polenov Yu.V., Nikolaev A.V., Egorova E.V., Beltsova N.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 5. P. 82 - 85 (in Russian).

Д.Б. Мурин, А.М. Ефремов, В.И. Светцов, С.А. Пивоваренок, Е.М. Годнев

ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА В СМЕСЯХ НСІ–Н₂ И НСІ–О₂

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: efremov@isuct.ru, svetsov@isuct.ru, dim86@mail.ru

Проведено исследование влияния водорода и кислорода на спектральные характеристики и состав нейтральной компоненты в плазме хлористого водорода в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Посредством математического моделирования получены коэффициенты скорости возбуждения всех излучающих фрагментов и концентрации электронов при различных составах смесей хлористого водорода с водородом и кислородом.

Ключевые слова: плазма, излучение, интенсивность, возбуждение, концентрация, хлористый водород, водород, кислород

ВВЕДЕНИЕ

Плазма хлористого водорода, как источник атомов хлора, применяется при проведении плазмохимического травления металлов и полупроводников [1, 2]. На практике обычно используют смеси HCl с инертными (Ar, He) или молекулярными (H₂, O₂, Cl₂, N₂) газами, варьирование начального состава которых позволяет гибко регулировать скорость, селективность и анизотропию травления. Кроме этого, применение смесей HCl с молекулярными добавками позволяет достигать ряда специфических эффектов, не проявляющихся при обработке в индивидуальных газах. Так, например, добавка H₂ облегчает разрушение пленки естественного оксида и стабилизирует процесс [3], а добавка О₂ позволяет эффективно травить материалы, образующие летучие оксихлориды [4].

Успешная реализация процессов плазмохимического травления невозможна без использования простых и невозмущающих методов контроля состава плазмы. Одним из таких методов является оптическая эмиссионная спектроскопия [5]. Основной сложностью при использовании данного метода является неоднозначная взаимосвязь измеряемых интенсивностей излучения и концентраций соответствующих частиц в основном состоянии [6]. Установление такой взаимосвязи требует знания влияния внешних параметров разряда на концентрацию электронов и их энергетическое распределение, определяющие константы скоростей процессов под действием электронного удара. Для систем HCl-H2 и HCl-O2 эти вопросы до настоящего времени не исследовались.

Целью данной работы являлось исследование влияния начального состава смесей HCl-H₂ и HCl-O₂ на спектральный состав плазмы, а также анализ взаимосвязей интенсивностей излучения и концентраций частиц в смесях переменного состава.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились в цилиндрическом проточном реакторе (радиус r = 1.4 см, длина зоны разряда l = 36 см), изготовленном из стекла С-49. В качестве внешних параметров разряда выступали ток разряда ($i_p = 10-35$ мА), давление газа (p = 40-200 Па) и расход газа (q = 2 см³/с при нормальных условиях). Хлористый водород получали химическим методом, основанным на реакции между хлористым натрием и концентрированной серной кислотой [7]. Получение водорода проводилось в аппарате Киппа. Кислород использовали из баллона с маркой "чистый", содержание основного газа не менее 99.5%. Запись спектров излучения плазмы смеси HCl-H₂ осуществлялась с помощью спектрометра AvaSpec-2048-2 с регистрацией сигнала и накоплением данных на ЭВМ. Рабочий диапазон длин волн составлял 200-1000 нм. При расшифровке спектров использовались справочники [8, 9]. Напряженность электрического поля измерялась зондовым методом [10], температура нейтральных частиц, необходимая для расчета приведенной напряженности электрического поля, рассчитывалась при решении уравнения теплового баланса реактора с использованием измеренных значений температуры наружной стенки разрядной трубки [11]. Математическое моделирование плазмы для вычисления значений коэффициентов скорости возбуждения и концентраций электронов в плазме проводилось путем совместного решения уравнения Больцмана, балансных уравнений образования и гибели частиц и уравнения электропроводности

плазмы. Подробно методика математического моделирования описана в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр излучения плазмы тлеющего разряда в хлористом водороде подробно проанализирован в работе [13]. В нем присутствуют две группы линий атомарного хлора в областях 430– 460 нм и 700–900 нм, линии атомов водорода серии Бальмера H_{α} и H_{β} с длинами волн 656.3 нм и 486.1 нм, полоса молекул Cl_2 256.4 нм, а также полосы молекулярного водорода альфа-системы Фулхера в диапазоне 575–625 нм.

Разбавление HCl водородом не приводит к появлению новых линий и полос в спектре излучения плазмы, но сопровождается увеличением интенсивности излучения атомов и молекул водорода. Наиболее интенсивными, стабильно проявляющимися и свободными от перекрывания с соседними максимумами являются линии Cl 725.7 нм $(4p^4S^0 \rightarrow 4s^4P, \epsilon_{th}=10.6 \text{ эВ}), \text{ H 656.3 нм } (3d^2D \rightarrow$ $\rightarrow 2p^2 P^0$, ε_{th} =12.09 эВ) и полосы Cl₂ 256.4 нм $(2^{3}\Pi_{g} \rightarrow 1^{3}\Pi_{u}, \varepsilon_{th} \sim 8.2 \text{ эВ}), H_{2} 602.3 \text{ нм} (a^{3}\Sigma_{g} \rightarrow d^{3}\Pi_{u}^{-},$ *ε*_{th} ~ 13.87 эВ). Разбавление HCl кислородом приводит к появлению в спектре излучения плазмы линий атомарного кислорода О 777.4 нм $(3p^3P \rightarrow 3s^5S^0)$, $\varepsilon_{th} \sim 10.74$ эВ) и 844.7 нм ($3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$, $\varepsilon_{th} \sim 10.98$), также полосы радикала ОН 308.9 нм $(A^{2}\Sigma^{+} \rightarrow X^{2}\Pi_{i}, \varepsilon_{th} \sim 9.15 \text{ эВ}).$ Источником последних являются атомно-молекулярные процессы с участием продуктов диссоциации газов - компонентов смеси [14].

Для дальнейшего анализа нами были выбраны максимумы излучения Cl 725.7 нм, H 656.3 нм, Cl₂ 256,4 нм и H₂ 602.3 нм. Высокие потенциалы возбуждения этих линий и полос позволяют рассматривать электронный удар в качестве основного механизма заселения возбужденных состояний, с последующим переходом в основные. Кроме этого, низкие времена жизни возбужденных состояний предопределяют излучательную дезактивацию как основной механизм данного процесса. Известно, что такие свойства обусловливают наличие прямой пропорциональности между интенсивностью излучения I и скоростью возбуждения $R_{ex} = k_{ex} n_e N$, определяемой концентрацией частиц в основном состоянии N. На рис. 1 а, б приведены зависимости интенсивностей излучения выбранных линий и полос о степени разбавления HCl водородом или кислородом. Очевидно, что наблюдаемые изменения интенсивностей излучения не могут быть, напрямую, ассоциированы с поведением концентраций соответствующих частиц из-за возможного непостоянства условий возбуждения, характеризуемых параметром $k_{ex}n_e$, где k_{ex} – константа скорости возбуждения, n_e - концентрация электронов. При моделировании плазмы было найдено, что варьирование начального состава смесей HCl-H₂ и HCl-O₂ в сторону увеличения содержания водорода или кислорода сопровождается падением приведенной напряженности электрического поля, небольшим снижением средней энергии электронов (табл. 1, 2), но ростом доли высокоэнергетичных (є>12 эВ) электронов и n_e. В результате имеет место некоторый рост величины k_{ex}n_e, который наиболее ярко выражен для высокопороговых процессов. Исключением является лишь полоса Cl₂ 256 нм в смеси HCl-H₂, для которой наблюдается снижение эффективности возбуждения с ростом степени разбавления HCl водородом. Причиной этого является снижение константы скорости возбуждения, которая, в силу низкой пороговой энергии процесса, чувствительна к изменению доли низкоэнергетичных электронов в ФРЭЭ.



Рис. 1. Влияние начального состава смесей HCl – H₂ (a) и HCl – O₂ (б) на интенсивности излучения: $I - H_{\alpha}$ 656.37 нм, $2 - H_2$ 602.34 нм, $3 - Cl_2$ 256.4 нм, 4 - Cl 725.67 нм (p = 100 Па, $i_p = 25$ мА)

Fig. 1. The influence of the initial composition of HCl - H₂ (a) and HCl - O₂ (6) gas mixtures on the emission intensities of: *l* -H_a 656.37 nm, *2* - H₂ 602.34 nm, *3* - Cl₂ 256.4 nm, *4* - Cl 725.67 nm. The discharge conditions are p = 100 Pa, $i_p = 25$ mA

Таблица 1

Данные по произведению k_{ex}n_e приведенной напряженности электрического поля и средней

энергии электронов при различных составах смеси HCl – H₂

Table. 1. Electric field reduced strengh, electron evarage energy and the parameter $k_{ex}n_e$ as functions of gas mixing ratio in HCl - H₂ mixture

\mathbf{I}_2		kn_e , c ⁻¹				
Чы	Cl ₂	Cl	Hα	H ₂	E/N,	Γ _D R
ГоГ	256.4	725.67	656.37	602.34	В∙см ²	⊾, эр
1	HM	HM	HM	HM		
0	1,73	2,08.10-1	1,36.10-2	4,35·10 ⁻³	$2,72 \cdot 10^{-15}$	5,08
0,2	1,73	2,17·10 ⁻¹	1,46.10-2	$4,78 \cdot 10^{-3}$	2,42·10 ⁻¹⁵	4,97
0,5	1,67	2,29·10 ⁻¹	1,63.10-2	5,66·10 ⁻³	1,96·10 ⁻¹⁵	4,73
0,8	1,49	$2,46 \cdot 10^{-1}$	1,95.10-2	7,47·10 ⁻³	1,5.10-15	4,31

Таблица 2

Данные по произведению k_{ex}n_e приведенной напряженности электрического поля и средней

энергии электронов при различных составах смеси HCl – O2

Table. 2. Elecric field reduced strengh, electron evarage energy and the parameter $k_{ex}n_e$ as functions of gas mixing ratio in HCl - O₂ mixture

$)_2$		kn	n_e, c^{-1}			
) Ю	Cl ₂	Cl	Hα	H_2	E/N,	Ē ₀D
ГоЈ	256.4	725.67	656.37	602.34	В⋅см ²	с, эр
1	HM	HM	HM	HM		
0	1,73	2,08.10-1	1,36.10-2	4,35·10 ⁻³	$2,72 \cdot 10^{-15}$	5,08
0,2	1,76	2,23.10-1	1,49.10-2	$4,84 \cdot 10^{-3}$	2,49·10 ⁻¹⁵	5,09
0,5	1,87	2,49.10-1	1,70.10-2	5,74·10 ⁻³	$2,14 \cdot 10^{-15}$	5,08
0,8	1,97	$2,74 \cdot 10^{-1}$	1,95.10-2	6,81·10 ⁻³	1,73.10-15	5,03

Очевидно, что в условиях $k_{ex}n_e \neq \text{const}$ относительные концентрации частиц могут быть охарактеризованы приведенными интенсивностями излучения $I' = I/k_{ex}n_e$. Их зависимости от состава смесей хлористого водорода с водородом и кислородом показаны на рис. 2 а, б. При увеличении доли водорода в смеси HCl-H₂ относительная концентрация молекул и атомов хлора уменьшается медленнее, чем доля хлористого водорода, а концентрации Н и H₂ остаются постоянными в пределах погрешности экспериментов при 0-80% Н2. В смеси хлористого водорода с кислородом относительная концентрация атомов водорода уменьшается пропорционально содержанию HCl в смеси, а концентрации Cl₂, Cl и H₂ имеют слабо выраженный максимум при содержании кислорода 20%. Последний эффект связан, вероятно, с протеканием атомно-молекулярных процессов, приводящих к увеличению скорости диссоциации хлористого водорода при малых концентрациях кислорода в смеси. Однако этот факт требует дальнейших исследований.



Рис. 2. Отношение интенсивности излучения к произведению $k_{ex}n_e$ от состава смесей HCl – H₂ (а) и HCl – O₂ (б): 1 – Cl₂ 256.4 нм, 2 – Cl 725.67 нм, 3 – H_{\alpha} 656.37 нм, 4 – H₂ 602.34 нм Fig. 2. The ratio of measured emission intensity to $k_{ex}n_e$ value as functions of gas mixing ratios in HCl - H₂ (a) and HCl - O₂ (б) gas mixtures: 1 - Cl₂ 256.4 nm, 2 - Cl 725.67 nm, 3 - H_{\alpha} 656.37 nm, 4 – H₂ 602.34 nm.

В заключение отметим, что относительно малые изменения величины $k_{ex}n_e$ в диапазоне концентрации газа добавки 0–80% обусловливают удовлетворительное качественное согласие измеренных и приведенных интенсивностей излучения для всех выбранных максимумов. Это дает возможность оперативного (в режиме реального времени) отслеживания концентраций частиц по первичным спектральным данным.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 12-07-00217-а.

ЛИТЕРАТУРА

 Толливер Д., Новицки Р., Хесс Д. Плазменная технология в производстве СБИС. / Под ред. Айнспрука Н., Брауна Д. (пер. с англ.) М.: Мир. 1987. 420 с.; Tolliver D., Nowicki R., Hess D. Plasma technology in the production of ULSI. / Ed. Aynspruk N., Brown D. M.: Mir. 1987. 420 p. (in Russian).

- Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М.: Энергоатомиздат. 1987. 264 с.;
 Danilin B.S., Kireev V.Yu. The use of low-temperature plasma for etching and cleaning materials. M., Energoatomizdat. 1987. 264 p. (in Russian).
- Юдина А.В., Ефремов А.М., Лемехов С.С., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 36-39;.
 Yudina A.V., Efremov, A.M., Lemekhov S.S., Svettsov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.
- 2011. V. 54. N 1. P. 36-39 (in Russian).
 4. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49. № 4. С. 509–512;
 Pivovarenok S.A., Dunaev A.V., Murin D.B., Efremov A.M., Svettsov V.I. // High Temp. 2011. V. 49. N 4. P. 509-512 (in Russian).
- Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Капинос С.П., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Микроэлектроника. 2011. Т. 40. № 6. С. 413-417;
 Dunaev A.V., Pivovarenok S.A., Kapinos S.P., Efremov M. Surtterry VI. // Mergelecturing 2011. V. 40. № 6.

A.M., Svettsov V.I. // Microelectronics. 2011. V. 40. N 6. P. 413-417 (in Russian).

 Ефремов А.М., Куприяновская А.П., Светцов В. И. // Журнал прикладной спектроскопии. 1993. Т. 59. № 3–4. С. 221–225; Еfremov А.М., Kupriyanovskaya А.Р., Svettsov V.I. //

Journal of applied spectroscory. 1993. V. 59. N 3–4. P. 628–632. (in Russian)

 Корякин Ю.В. Чистые химические вещества. Изд. 4-е. М.: Химия. 1974. 408 с.;

Koryakin Y.V. Pure chemical substances. M.: Khimiya. Ed. 4 th. 1974. 408 p. (in Russian).

- Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. Ed. 4 th. New York: John Wiley & Sons. Inc. 1976. 407 p.
- Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат. 1966. 899 с.;
 Striganov A.R., Sventitskiy N.S. Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms. М.: Atomizdat. 1966. 899 p. (in Russian).
- Иванов Ю.А., Лебедев Ю. А., Полак Л.С. Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. М.: Наука. 1981. 143 с.;
 Ivanov Yu.A., Lebedev Yu.A., Polak L.S. Diagnostic contact methods in a non-equilibrium plasma chemistry. M.: Nauka. 1981. 143 p. (in Russian).
- Рохлин Г.Н. Газоразрядные источники света. М. Л.: Энергия. 1966. 560 с.;
 Rokhlin G.N. Discharge light sources. M.L.: Energiya. 1966. 560 р. (in Russian).
- Ефремов А.М., Светцов В.И., Балашов Д.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 3. С. 118-122;
 Efremov A.M., Svettsov V.I., Balashov D.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 3.
- P. 118-122 (in Russian).
 13. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 48 52;
 Pivovarenok S.A., Dunaev A.V., Murin D.B., Efremov A.M., Svettsov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 48 52 (in Russian).

 Ситанов Д.В., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 2. № 2. С. 148; Sitanov D.V., Efremov A.M., Svetsov V.I. // High Energy Chemistry. 1998. V. 2. N 2. P. 148 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,, кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

УДК 541.64

А.А. Хасанов, В.А. Ефимов, О.О. Тихомирова, Г.А. Ефимова

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ОБРАТИМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: hasanovaa@ystu.ru, efimovva@ystu.ru

Рассмотрено изменение молекулярно-массового распределения в процессе обратимой живущей полимеризации. Получены аналитические решения для среднечисленной, среднемассовой степеней полимеризации и коэффициента полидисперсности.

Ключевые слова: молекулярно-массовое распределение, обратимая полимеризация, полидисперсность, аналитическое решение

В работах [1, 2] представлены результаты расчета молекулярно-массового распределения (ММР) и коэффициента полидисперсности полимеров, образующихся при обратимой живущей полимеризации, характеризующейся мгновенным зарождением цепей по схеме:

$$R_j + M \stackrel{k_p}{\longrightarrow} R_{j+1},$$

где R_i – концентрация активных *j*-меров, M – текущая концентрация мономера, kp и kd – константы скорости роста и деполимеризации соответственно.

Математическая модель указанной реакции была представлена авторами [1, 2] в виде следующей системы дифференциальных уравнений

$$\frac{dR_1}{d\tau} = -M\frac{R_1}{C_0} + M_p \frac{R_2}{C_0},$$
(1)

$$\frac{dR_{j}}{d\tau} = \frac{M}{C_{0}}(R_{j-1} - R_{j}) - \frac{\varepsilon}{C_{0}}(R_{j} - R_{j+1}); \quad j = 2, 3, \dots \quad (2)$$

$$\frac{dM}{d\tau} = -M + M_p, \qquad (3)$$

где С₀ – начальная концентрация активных центров, M_p – равновесная концентрация мономера $(M_p = k_g/k_p), d\tau = K_p C_0 dt$ – приведенное время.

Решение данной системы уравнений было найдено авторами не в виде функции распределения макромолекул по длинам, а в виде зависимости $\overline{P}_w / \overline{P}_n$ от конверсии мономера, при этом были получены аналитические выражения для среднечисленной и среднемассовой степеней полимеризации:

$$\overline{P}_n = \frac{\alpha M_0}{C_0} \tag{4}$$

$$\overline{P}_{w} = 1 + \frac{\alpha M_{0}}{C_{0}} - \frac{M_{p}C_{0}}{\alpha^{2}M_{0}^{2}} \ln \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_{p}}\right)$$
(5)

Согласно [1, 2], ММР является пуассоновским с самого начала процесса и до высоких степеней превращения мономера, но при конверсиях, близких к равновесной, оно расширяется до экспоненциального (рис.1).



Рис. 1. Зависимость коэффициента полидисперсности от глубины процесса [1] при $M_0 = 10$, $C_0 = 10^{-2}$, $M_p = 4$ моль/л Fig. 1. The dependence of dispersity index on process deep [1] at $M_0 = 10, C_0 = 10^{-2}, M_p = 4 \text{ mol/L}$

Однако в [3] показано, что при низких конверсиях мономера коэффициент полидисперсности намного больше единицы, т.е. на начальных стадиях процесса наблюдается нестационарный период. Дальнейший рост конверсии мономера приводит к снижению коэффициента полидисперсности до единицы. При приближении к равновесию коэффициент полидисперсности начинает возрастать, а при конверсиях, близких к равновесным, наблюдается его экспоненциальный рост. В виду явного различия зависимостей ширины распределения от конверсии, представленных в [1] и [3], нами был выполнен повторный анализ кинетической схемы 1, в соответствии с методикой, изложенной в [1].

Умножаем уравнения (1) и (2) на j и j^2 и суммируем по *ј*-мерам. В результате получаем следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\sum_{j=1}^{\infty} jR_j \right) = \frac{M\left(\sum_{j=1}^{\infty} R_j\right)}{C_0} - \frac{M_p\left(\sum_{j=1}^{\infty} R_j\right)}{C_0} - \frac{2MjR_j}{C_0} + \frac{M_p\left(R_1 + jR_{j+1}\right)}{C_0} \right)$$
$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\sum_{j=1}^{\infty} j^2 R_j \right) = \frac{M\left(2\left(\sum_{j=1}^{\infty} jR_j\right) + \sum_{j=1}^{\infty} R_j - (j+1)^2 R_j\right)}{C_0} - \frac{M_p\left(2\left(\sum_{j=1}^{\infty} jR_j\right) - \sum_{j=1}^{\infty} R_j - R_1 - j^2 R_{j+1}\right)}{C_0} \right)$$

Поскольку

 ∂

$$\left(\sum_{j=1}^{\infty} R_j\right) > R_1 + jR_{j+1}, \quad \left(\sum_{j=1}^{\infty} R_j\right) > 2jR_j,$$
$$\left(\sum_{j=1}^{\infty} R_j\right) > (j+1)^2 R_j, \quad \left(\sum_{j=1}^{\infty} R_j\right) > R_1 + j^2 R_{j+1}$$

приходим к выражениям, аналогичным приведенным в [2],

$$\begin{split} \frac{\partial}{\partial \tau} & \left(\sum_{j=1}^{\infty} jR_j \right) = \frac{M \left(\sum_{j=1}^{\infty} R_j \right)}{C_0} - \frac{M_p \left(\sum_{j=1}^{\infty} R_j \right)}{C_0} \\ \frac{\partial}{\partial \tau} & \left(\sum_{j=1}^{\infty} j^2 R_j \right) = \frac{M \left(2 \left(\sum_{j=1}^{\infty} jR_j \right) + \sum_{j=1}^{\infty} R_j \right)}{C_0} - \frac{M_p \left(2 \left(\sum_{j=1}^{\infty} jR_j \right) - \sum_{j=1}^{\infty} R_j \right)}{C_0} \right)}{C_0} \\ \mathbf{Учитывая} (\mathbf{3}) \mathbf{ и} \mathbf{ условия} \\ & \left(\sum_{j=1}^{\infty} R_j \right) = C_0 \,, \\ & \alpha M_0 = M_0 - M \end{split}$$

где а – конверсия мономера, получаем выражения для среднечисленной и среднемассовой степеней полимеризации и коэффициента полидисперсности

$$\overline{P}_n = 1 + \frac{\alpha M_0}{C_0} \tag{6}$$

$$\overline{P}_{w} = \frac{\alpha^{2} M_{0}^{2} + 3\alpha M_{0} C_{0} + C_{0}^{2} - 2C_{0} M_{p} \ln\left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_{p}}\right)}{C_{0}(\alpha M_{0} + C_{0})}$$
(7)

$$\overline{P}_{w}/\overline{P}_{n} = \frac{\alpha^{2}M_{0}^{2} + 3\alpha M_{0}C_{0} + C_{0}^{2} - 2C_{0}M_{p}\ln\left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_{p}}\right)}{(\alpha M_{0} + C_{0})^{2}}$$
(8)

Сравнение уравнений (4) – (6) и (5) – (7), свидетельствует о том, что полученные нами выражения для \overline{P}_n и \overline{P}_w отличаются от опубликованных ранее [1, 2]. Кроме того, зависимость коэффициента полидисперсности от конверсии мономера (рис.2) принципиально отличается от представленной в [1, 2] (рис.1) и аналогична зависимости в [3].



Рис. 2. Зависимость $\overline{P}_w / \overline{P}_n$ от α , рассчитанная по уравнению (8) при $M_0 = 10$, $C_0 = 10^{-2}$, $M_p = 4$ моль/л

Fig. 2. The dependence of $\overline{P}_w / \overline{P}_n$ on a calculated on the equation (8) for $M_0 = 10$, $C_0 = 10^{-2}$, $M_p = 4$ mol/L



Рис. 3. Зависимость коэффициента полидисперсности от равновесной концентрации мономера $M_p = 2(1), 4(2), 6(3)$ моль/л при $M_0 = 10, C_0 = 10^{-2}$ моль/л

Fig. 3. The dependence of dispersity index on the equilibrium concentration of monomer $M_p = 2(1)$, 4(2), 6(3) mol/L at $M_0 = -10$, $C_0 = 10^{-2}$ mol/L



Рис. 4. Зависимости коэффициента полидисперсности от молярного соотношения катализатор/мономер при $M_0 = M_p = 4$ моль/л и $C_0/M_0 = 0.01(1), 0.005(2), 0.001(3)$

Fig. 4. The dependence of dispersity index on molar ratio of the catalyst to monomer with $M_0 = M_p = 4$ mol/L and $C_0/M_0 = = 0.01(1), 0.005(2) 0.001(3)$

Следует отметить, что в области низких конверсий наблюдается определенный нестационарный период. Анализ уравнения (8) свидетельствует о том, что в самом начале процесса коэффициент полидисперсности резко возрастает от $\overline{P}_w / \overline{P}_n = 1$ при $\alpha \to 0$ до $(\overline{P}_w / \overline{P}_n)_{max} = 1.58$ (в условиях рис. 2) и далее снижается, достигая при относительно низких конверсиях ($\alpha \approx 0.2$) значений, близких к 1. При достижении равновесия ($\alpha \approx \alpha_p$) $\overline{P}_w / \overline{P}_n \to +\infty$.

Таким образом, согласно полученному выражению (8), коэффициент полидисперсности остается равным единице до глубоких степеней превращения, при этом наблюдается образование полимеров с пуассоновским распределением. Необходимо так же обратить внимание на тот факт, что коэффициент полидисперсности зависит не только от конверсии мономера, но и от всех остальных параметров процесса. В частности, влияние равновесной концентрации мономера на $\overline{P}_w / \overline{P}_n$ представлено на рис. 3, а соотношения C_0/M_0 – на рис. 4.

Таким образом, анализ аналитического решения (8) системы дифференциальных уравнений (1), (2), (3) позволяет сделать ряд выводов.

1. Процесс обратимой живущей полимеризации, характеризующийся мгновенным инициированием, в общем случае приводит к образованию полимера с коэффициентом полидисперсности, зависящим от всех параметров процесса. Образование полимера с распределением Пуассона возможно при $\alpha > 0.15$ и является частным случаем.

2. В начале процесса ($\alpha < 0.15 \div 0.2$) наблюдается нестационарная область, в которой происходит экстремальный рост коэффициента полидисперсности до 1.4 \div 1.6.

3. При $\alpha > 0.2$ вплоть до $\alpha \approx \alpha_p$ распределение или остается неизменным, или несколько сужается. После достижения равновесной конверсии распределение расширяется до экспоненциального.

ЛИТЕРАТУРА

- Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Иржак В.И. // ДАН СССР. 1970. Т. 193. Вып. 4. С. 802–804; Топоуап А.О., Davtyan S.P., Rozenberg B.A., Irzhak V.I. // DAN USSR. 1970. V. 193. N 4. P. 802–804 (in Russian).
- Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия. 1975. 240 с; Rozenberg B.A., Irzhak V.I., Enikolopyan N.S. Interchain exchange in polymers. М.: Khimiya. 1975. 240 p. (in Russian).
- 3. **Dubois P., Coulembier O. Raquez. J.** Handbook of Ring-Opening Polymerization. Wiley-VCH. 2009. 425 p.

Кафедра химии и технологии биологически активных и высокомолекулярных соединений

М.И. Халилова, Я.Х. Халилов, Н.И. Аббасова, М.М. Ахмедов

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АДСОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОФОБИЗАТОРА И ЧАСТИЦ КАЛЬЦИТОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

(Институт химических проблем им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана) e-mail: y.halilov@mail.ru

Исследовано адсорбционное взаимодействие стеариновой кислоты с тонкодисперсными кальцитосодержащими породами. Установлено, что несмотря на одинаковый химический состав, характер взаимодействия кальцитосодержащих пород с многоатомной карбоновой кислотой меняется. Изменение характера взаимодействия связывается с различной структурой частиц исследуемых пород, а также различным содержанием на их поверхности активных центров, что следует учитывать при их гидрофобизации.

Ключевые слова: гидрофобизация, мел, мрамор, известняк, угол смачивания, адсорбция, стеариновая кислота, кислотные центры

Известно [1], что гидрофобизация порошкообразных материалов, в частности, кальцитосодержащих пород, происходит путем закрепления на поверхности частиц тонкого слоя гидрофобизатора, причем последний должен прочно удерживаться на этой поверхности в период хранения и применения продуктов в различных производствах.

Как известно [2], адсорбция ПАВ может быть обусловлена действием физических и химических сил. Физическая адсорбция обратима и теплота ее составляет всего 8-32 Дж/моль. Хемосорбция обычно необратима, и ее теплота может достигать до 800 Дж/моль. Поэтому для создания прочной связи между гидрофобизаторами и поверхностью частиц целесообразно использовать хемосорбцию. Для осуществления химической адсорбции необходимо выполнять два условия: 1) поверхности частиц должны обладать активными центрами и 2) молекулы гидрофобизатора должны иметь полярную группу, способную к химическому взаимодействию с поверхностью частиц. Таким образом, на основе данных о соотношении физической и химической адсорбции ПАВ можно судить о глубине гидрофобизации и строении гидрофобной оболочки.

Целью настоящей работы было исследование особенностей адсорбционного взаимодействия между частицами кальцитосодержащих пород, в частности, известняков, мрамора и мела со стеариновой кислотой. Выбор этих пород в качестве объекта исследования обусловлен тем, что они, несмотря на одинаковый химический состав, существенно отличаются своей микроструктурой. Так, известно, что мел имеет мягкую, слабоцементированную структуру, состоящую из частиц кальцита размерами 2-10 мкм и остатков кокколитов и фораминиферов, а также многочисленные микроканалы, образованные микроорганизмами. В отличие от мела мрамор имеет кристаллическую, зернистую, плотную структуру, а известняки – ломаную цементированную структуру. Эти отличия, на наш взгляд, могут оказать существенное влияние на процесс их гидрофобизации.

Для исследования структуры гидрофобной оболочки и соотношений физической и химической адсорбции породы измельчались в агатовой ступке до полного прохождения через сита №0045 (45 мкм). Полученные порошки обрабатывались указанным гидрофобизатором, в количестве 1% от массы порошка.

Авторы [1] утверждают, что существует, как минимум, 3 слоя гидрофобной оболочки частиц (рис. 1). На рис. 1 δ_1 – толщина хемосорбционного слоя, δ_2 – толщина гидрофобной физически адсорбционной оболочки, δ_3 – толщина слоя молекул, обращенных во внешнюю сторону полярными группами.



Рис. 1. Схема строения гидрофобной оболочки на поверхности частиц: l – частицы порошка кальцитосодержащих пород; 2 – гидрофобная оболочка; δ_1 , δ_2 , δ_3 – толщины слоев Fig. 1. Scheme of hydrophobic cover structure on particles surface: l – powder particels of calcite-containg rocks; 2 – hydrophobic cover; δ_1 , δ_2 , δ_3 – layer thickness

Наличие третьего слоя (слоя молекул, обращенных полярными группами во внешнюю сторону), по мнению авторов [1], подтверждается существованием кислотных центров, которые определяются по методике, указанной в [3]. Навеску гидрофобного мела (60 г), содержащего 2% гидрофобизатора, помещали в колбу с 250 мл бензола. Колбу закрепляли на встряхивающем столике на 1 ч и центрифугировали раствор. Затем 100 мг центрифугата переносили в сосуд Дьюара, снабженный термометром Бекмана, стеклянной мешалкой и микробюреткой. Содержимое сосуда перемешивали через каждые 2 мин, регистрировали небольшое повышение температуры. Затем из микробюретки добавляли 0,1 мл спиртового 0,1н. раствора КОН и регистрировали изменения температуры. Опыт продолжался до прекращения повышения температуры. На титрование в случае мела пошло 1,7 мл, в случае известняка – 2,0 мл, в случае мрамора – 2,1 мл 0,1н. раствора КОН. Результаты исследований приведены на рис. 2 в виде зависимости интегрального увеличения температуры смеси от объема КОН.

Расчеты показали, что доля молекул стеариновой кислоты, обращенных карбоксильными группами во внешнюю от частиц кальцитосодержащих пород сторону, в целом, невелико и увеличивается от мела в сторону известняка и мрамора, что объясняется различием свойств поверхностей и стуруктуры частиц исследуемых пород.



Рис. 2. Интегральное увеличение температуры смеси в зависимости от объема КОН: 1-гидрофобный мел,
2-гидрофобный известняк, 3- гидрофобный мрамор
Fig. 2. Integrated rise of mixture temperature depending on KOH volume: 1 – hydrophobic chalk, 2 – hydrophobic limestone,
3 – hydrophobic marble

Число кислотных центров определяли по общему количеству раствора КОН. Из рис. 2 видно, что с увеличением количества КОН рост температуры постепенно замедляется. Это указывает на энергетическую неоднородность кислотных центров, что согласуется с данными исследований [1].

Расчеты показывают, что израсходованное на кислотно-основное титрование количество КОН (1,7 мл) прореагировало с $1,7\cdot10^{-4}$ моля кислотных центров. В расчете на 1 г гидрофобного мела получим 2,83·10⁻⁶ моля кислотных центров, или 0,092% по массе. Таким образом, доля молекул синтетической жирной кислоты (СЖК), обращенных карбоксильными группами во внешнюю от частицы мела сторону, составляет всего 4,6% общей массы гидрофобизатора в случае гидрофобизации мела, 5 – в случае известняка и около 5,1% – в случае мрамора.

Соотношение между количеством химически и физически связанных молекул определили по кривым десорбции гидрофобизатора с поверхности проб пород, помещенных в инертный растворитель.

Для этого навеску образцов 50 г помещали в 250 мл толуола, в котором она выдерживалась в течение 30 дней при периодическом перемешивании. При этом систематически отбирали пробы на анализ. В них определяли содержание жирных кислот методом титрования КОН с индикатором метиловым красным. На рис. 3 представлены зависимости десорбции СЖК в толуол от увеличения температуры.



Рис. 3. Десорбция стеариновой кислоты с поверхности гидрофобных кальцитосодержащих пород в толуоле: *1*-гидрофобный мел, *2*-гидрофобный известняк, *3*- гидрофобный мрамор

Fig. 3. Desorption of stearinic acid from a surface of hydrophobic calcite rocks in toluene: *I* – hydrophobic chalk, *2* – hydrophobic limestone, *3* – hydrophobic marble

Обнаружено, что при температурах до 60°С десорбция изменяется незначительно, но в интервале температур 60–70°С, соответствующих температуре плавления СЖК фракции C_{12} – C_{20} , десорбция резко возрастает, достигая 49% в случае мела. При дальнейшем увеличении температуры она остается постоянной, хотя на поверхности частиц осталось 0,51% исходного количества гидрофобизатора. Таким образом, из общего количества (1%) гидрофобизатора химически связанными оказались только 0,51%, остальные 0,49% были связаны с поверхностью мела физическими связями.

Как видно из рис. 3, наибольшая хемосорбция характерна для мела (51%), и это объясняется большим содержанием активных центров, чем на поверхности частиц других пород. В случае известняка и мрамора содержание хемосорбируемых молекул гидрофобизатора составляет, соответственно, 42% и 38%. Таким образом, анализ результатов исследований позволяет сделать вывод о том, что несмотря на одинаковый химический состав, характер взаимодействия кальцитосодержащих пород с многоатомными карбоновыми кислотами отличаются. Это, по нашему мнению, связано с различной структурой частиц этих пород, а также различным содержанием на их поверхности активных центров.

ЛИТЕРАТУРА

- Паук К.Ф., Евтушенко И.С. Химия и технология мела. М.: Стройиздат. 1977. 138 с.; Pauk K.F., Evtushenko I.S. Chemistry and technology of chalk. М.: Stroiyizdat. 1977. 138 р. (in Russian).
 Зимон А.Д. Адгезии жидкости и смачивания. М.: Химия.
- 1974. 405 c.; Zimon A.D. Liquid adhesion and wetting. M.:Khimiya. 1974. 405 p. (in Russian).
- Пащенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко Л.А. Гидрофобизация. Киев: Наукова думка. 1973. 158 с.; Pashchenko A.A., Voronkov M.G., Michaiylenko L.A. Hydrophobization. Kiev: Naukova dumka. 1973. 158 p. (in Russian).

T 56 (8)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

УДК 554.558

Т.М. Васильева*, К.В. Балакин*'**

УПРАВЛЯЕМАЯ ДЕГРАДАЦИЯ БИОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ЗАДАЧ В ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА И ПАРОВ ВОДЫ

(*Московский физико-технический институт (государственный университет), **Институт физиологически активных веществ РАН) E-mail: protein7@rambler.ru

Приведены результаты исследования деградации белков и полисахаридов в электронно-пучковой плазме кислорода и паров воды. Обсуждаются процедура плазмохимической деструкции, механизмы пучково-плазменного воздействия на структуру биополимеров, физико-химические и биологические свойства полученных низкомолекулярных продуктов и потенциальные возможности их использования в медицине и фармацевтике.

Ключевые слова: биополимеры, белки, полисахариды, электронно-пучковая плазма

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что многие продукты деградации природных биополимеров (таких как белки и полисахариды) обладают биологической активностью и являются потенциально интересными для фармакологии, медицины, биотехнологии, пищевой и косметической промышленности. В настоящее время в клинической практике широко применяются препараты, активным началом которых служат низкомолекулярные пептиды. Так, в терапии инсультов и других расстройств мозгового кровообращения часто используют препарат «Семакс» - синтетический аналог адренокортикотропного гормона [1]. Низкомолекулярные пептиды, содержащие в своей структуре последовательность аминокислот RGD, эффективно блокируют агрегацию тромбоцитов крови [2].

Другим примером биополимеров, обладающих уникальной совокупностью свойств (высокой биосовместимостью с тканями организма, способностью к биодеградации, низкой токсичностью и др.) является линейный гетеросополимер 2-амино-2-дезокси-D-глюкопиранозы и 2-ацетамидо-2-D-глюкопиранозы – хитозан. С точки зрения медицинских и фармакологических приложений наиболее востребованы низкомолекулярные хитозаны с молекулярной массой менее 10 кДа и хитоолигосахариды. Эти соединения могут быть использованы в качестве антибактериальных агентов, сорбентов, радиопротекторов, субстратов для микроорганизмов, а также для изготовления микрокапсул, тонких волокон и пленок [3, 4]. В промышленных масштабах такие низкомолекулярные соединения получают методами химического гидролиза с хорошо известными ограничениями и недостатками, присущими этим технологиям [5]. Процессы химического гидролиза сопровождаются образованием значительных количеств токсичных побочных продуктов, содержащих белки, щелочи, кислоты и соли, и требуют весьма затратного обезвреживания отходов перед их сбросом в окружающую среду. Кроме того, для данного метода характерны большие временные затраты, а получающиеся при этом низкомолекулярные продукты обладают высокой степенью полидисперсности. Таким образом, разработка альтернативных экологически чистых методов управляемой деструкции хитозана, основанных на нетрадиционных (например, плазмохимических) воздействиях на вещество, остается крайне актуальной задачей.

Актуальным является и поиск нетрадиционных методов воздействия на структуру белковых молекул с целью их управляемой деструкции и получения новых продуктов, обладающих новой фармакологической активностью. Перспективным субстратом для плазмохимической модификации являются белок крови человека и млекопитающих – фибриноген и его производное фибрин-мономер, поскольку низкомолекулярные продукты их ферментативной деградации (с помощью трипсина и др. протеолитических ферментов) потенциально интересны с точки зрения ингибирования тромбоцитарной агрегации [6]. Для получения низкомолекулярных продуктов белков и полисахаридов была использована неравновесная электронно-пучковая плазма (ЭПП). По сравнению с плазмой газовых разрядов, медико-биологические и биотехнологические приложения которой изучаются в связи со стерилизацией хирургических инструментов, повышением биосовместимости искусственных имплантатов [7,8], локальным терапевтическим воздействием на кожные покровы [9], ЭПП имеет ряд преимуществ.

Во-первых, возможность использования в качестве плазмообразующих сред любых газов и паро-газовых смесей, что позволяет в широких пределах управлять составом и спектром химически активных частиц, образующихся при генерации ЭПП. Данная особенность ЭПП позволяет получать продукты с низким индексом полидисперсности по молекулярной массе, а также внедрять в структуру биоматериала разнообразные функциональные группы, придающие материалам новые биологические и фармакологические свойства.

Во-вторых, в зависимости от конкретной поставленной задачи, давление плазмообразующей среды может варьироваться в широких пределах от 10⁻² до 10³ Торр. Поскольку плазменный объем не контрагирует даже при высоких давлениях, в пучково-плазменных реакторах удается получать большие объемы химически активной плазмы, что позволяет проводить равномерную обработку значительных объемов биоматериалов и получать продукты плазмохимической модификации в количествах, достаточных для их анализа и практического применения. Генерация больших объемов плазмы также дает возможность обрабатывать в ЭПП крупные объекты, используемые в медицине (костные и сердечно-сосудистые имплантаты, перевязочные материалы, катетеры), в том числе и сложной формы.

Специальным подбором условий генерации удается получать плазму с низкой, например комнатной, температурой, что особенно важно при модификации биоматериалов, не допускающих нагрева выше 40°С.

Длительность непрерывной работы генератора ЭПП ограничена только ресурсом его работы, что позволяет накапливать значительные дозы облучения препаратов при мягких режимах облучения (т.е. при малых мощностях дозы облучения). Подобный режим позволяет не только повысить однородность плазмохимической модификации, но и избежать деструкции биомолекул под действием быстрых электронов и тепла, выделяющегося при их взаимодействии с обрабатываемым биоматериалом. В ЭПП легко решается задача создания гетерогенных пучково-плазменных образований, поскольку в плазмообразующие газы технически несложно внести конденсированную дисперсную фазу в виде капель жидкостей или порошков. Это дает возможность обрабатывать биоматериалы в виде порошков, распределенных в реакционном объеме.

Электронный пучок может быть инжектирован не только в нейтральный газ, но и в плазму, предварительно созданную другим источником (например, ВЧ-разрядом). Доказана возможность инжекции пучка в газоразрядную плазму различных частотных диапазонов, при этом генерируется гибридная плазма. Таким образом, может быть сформирован реакционный объем в виде плазменно-пылевых структур из порошков различных соединений и проведено плазменно-стимулированное осаждение низкомолекулярных фармакологически активных веществ (например, ацетилсалициловой кислоты) на поверхность этих порошков. При этом толщиной и степенью адгезии осажденного слоя можно управлять, изменяя параметры электронного пучка, а геометрией и устойчивостью реакционного объема – варьируя характеристики ВЧ-разряда.

Пучково-плазменные технологии характеризуются высоким выходом полезных продуктов, при этом процесс их получения не сопровождается образованием опасных и/или токсичных побочных продуктов, а также, в отличие от традиционной «мокрой» химии, выбросами и сливами, загрязняющими окружающую среду.

Несомненным преимуществом предлагаемой технологии является и то, что получаемый продукт является полностью стерильным и не нуждается в дополнительной очистке от микроорганизмов и их биопленок. Эффективность стерилизации обеспечивается сочетанием действия активных радикалов, интенсивно нарабатываемых в пучковой плазме, а также быстрых электронов и рентгеновского излучения.

В данной работе представлен обзор полученных нами данных об ЭПП-стимулированной деградации белков и полисахаридов, приведены вероятные механизмы плазмохимической деструкции этих биополимеров и рассмотрены некоторые возможные применения полученных продуктов в фармацевтике и медицине.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных соединений были использованы бычий сывороточный альбумин (БСА, M_r=66 кДа), фибрин-мономер (ФМ, M_r=340 кДа), целлюлоза и хитозан с молекулярной массой 500 кДа и степенью деацетилирования 95%. Растворимость в дистиллированной воде хитозана и продуктов его ЭПП-модификации определяли по стандартной методике [10].

Структура соединений, полученных в процессе пучково-плазменной обработки, была исследована с помощью ИК-спектроскопии, гельпроникающей хроматографии, иммуноэлектрофореза и электрофореза в полиакриламидном геле. Также определяли содержание аминокислотных остатков в белках до и после их ЭПП-обработки. Методики подробно описаны в наших предыдущих работах [11, 12].

Для характеристики биологической и фармакологической активности продуктов ЭППстимулированной деструкции биополимеров исследовали: 1) способность ингибировать агрегацию тромбоцитов крови человека (для продуктов деструкции ФМ); 2) антимикробную активность в отношении следующих микроорганизмов: кишечной палочки, золотистого стафилококка, синегнойной палочки и гриба рода *Candida* (для продуктов деструкции хитозана); 3) скорость роста кормовых дрожжей (для продуктов деструкции целлюлозы). Подробное описание методик приведено в работах [12, 13].

ПРОЦЕДУРА ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

Обработка проводилась в электроннопучковом плазмохимическом реакторе (ЭППР), принципиальная схема которого представлена на рис. 1.

Сфокусированный цилиндрический электронный пучок (ЭП), формируемый размещенной в высоковакуумной камере 2 электронно-лучевой пушкой l, через выводное устройство 4 инжектировался в заполненную плазмообразующим газом реакционную камеру 5.

При прохождении ЭП через газ в рабочей камере формировалось облако электроннопучковой плазмы (ЭПП) 10, в которое вносился стеклянный контейнер 9, имеющий диаметр 100 мм, с навеской порошкообразного образца. Характерный размер частиц составлял ~ 100 мкм. На дно контейнера помещалась пьезоэлектрическая пластина 7, на которую подавалось напряжение звуковой частоты. При вибрации пластины в контейнере формировался слой аэрозоля 6, в котором происходила обработка порошка. В ряде экспериментов образцы БСА были обработаны в виде тонкой пленки толщиной ~ 1 мкм. Температура частиц порошка и пленки контролировалась миниатюрным термодатчиком 8, помещенным в реакционный объем.

Плазмообразующий газ подавался в рабочую камеру через натекатель *11*, который являлся элементом автоматической системы, обеспечивающей поддержание постоянного предустановленного давления.

Внутри рабочей камеры устанавливалась электромагнитная система *12*, с помощью которой рассеянный ЭП отклонялся по осям *x* и *y*, перпендикулярным оси инжекции *z*. В результате происходило сканирование облака ЭПП в реакционном объеме, что, во-первых, обеспечивало равномерность обработки всей навески, а во-вторых, позволяло регулировать плотность энерговыделения в реакционном объеме, и таким способом управлять тепловым режимом обработки.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки и процедура обработки биополимеров: *1* – электронно-лучевая пушка; *2* – высоковакуумная камера; *3* – электронный пучок; *4* – выводное окно; *5* - рабочая камера; *6* - аэрозоль обрабатываемого порошка; *7* - пьезокерамическая пластина; *8* - датчик темпера-

туры; 9 - стеклянный контейнер; 10 - плазменное облако;

11 - регулируемый натекатель; 12 - отклоняющая система Fig. 1. The design of the plasmachemical set-up and the treatment procedure: 1 – electron beam; 2 – high vacuum chamber; 3 – electron beam; 4 – injection window; 5 – working chamber; 6 – aerosol of powder under treatment; 7 – piezoceramic plate; 8 – tem-

perature sensor; 9 – glass container; 10 – plasma cloud; 11 – water evaporator; 12 – scanning system

Эксперименты выполнялись при следующих условиях:

- энергия электронов на входе в реакционную камеру – 28 кэВ,

- плазмообразующие газы – кислород при давлении 4 Торр и водяной пар при давлении 9 Торр. В качестве контрольного плазмообразующего газа использовали гелий (при давлении 40 Торр), поскольку в данном газе невозможно формирование активных форм кислорода и продуктов плазмолиза воды.

Большинство экспериментов выполнено при развертке ЭП в квадратный растр со стороной, на 20-30 мм превышающей диаметр контейнера. При этом температура в реакционном объеме была 37 °С (при обработке фибрин-мономера) и 60 °С (при обработке хитозана). Сила тока пучка подбиралась таким образом, чтобы поддерживать постоянными указанные выше значения температуры. Время обработки τ составило 5-10 мин для белков и 5-20 мин – для полисахаридов.

ЭПП-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСТРУКЦИЯ БЕЛКОВ

Методом иммуноэлектрофореза было установлено, что действие ЭПП кардинально изменило структуру ФМ. После обработки в ЭПП фибрин-мономер не вступал в реакцию со специфическими антителами, в то время как исходный белок давал линию преципитации. Для исследования структуры полученных продуктов был проведен более подробный анализ с помощью ИКспектроскопии и определения содержания различных аминокислотных остатков.

При ИК-спектроскопии фибрин-мономера были выявлены существенные различия между исходным веществом и ЭПП-обработанными образцами (рис. 2).

1. Смещение максимума поглощения от $v = 1711 \text{ см}^{-1}$ у исходного ФМ до $v = 1714 \text{ см}^{-1}$ у ФМ, обработанного в ЭПП паров воды свидетельствует о частичной деструкции пептидных связей в результате пучково-плазменного воздействия.

2. Расширение полос поглощения валентных колебаний связи -N-H- (v = 3354 см⁻¹ и v = 3475 см⁻¹) в спектрах ЭПП-обработанного ФМ также является следствием образования продуктов деградации нативной белковой молекулы.

3. Полоса поглощения $v = 1163 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует об окислении дисульфидных связей в молекуле фибрин-мономера, которое наиболее интенсивно протекает в ЭПП паров воды.

При определении содержания аминокислотных остатков в образцах, полученных после пучково-плазменной обработки ФМ, было обнаружено снижение массовой доли практических всех аминокислот (табл. 1) В соответствии с литературными данными, вероятно, это происходит за счет частичной деградации аминокислот (например, окисления сульфидных групп цистеина и метионина, превращения ароматических аминокислот в их гидроксипроизводные, образования пировиноградной кислоты из глутаминовой и аспарагиновой кислот) [14]. После ЭПП-обработки наиболее значительно (до 2 раз по сравнению с исходным ФМ) снижалось содержание лизина, треонина, глутаминовой кислоты, тирозина, фенилаланина. Массовые доли аспарагиновой кислоты, серина, глицина, валина, метионина, лейцина и изолейцина уменьшалась в 1,3-1,5 раза.



Рис. 2. ИК спектры поглощения исходного и ЭППмодифицированного фибрин-мономера: 1 - необработанный фибрин-мономер; 2 – фибрин-мономер, модифицированный в ЭПП гелия; 3 - фибрин-мономер, модифицированный в ЭПП паров воды

Fig. 2. IR adsorption spectra of the initial and electron beam plasma (EBP) treated fibrin-monomer (FM): *1* – initial FM, *2* – FM treated in the EBP of helium, *3* - FM treated in the EBP of water vapor

Формирование низкомолекулярных пептидов под действием ЭПП было прямо показано с помощью электрофореза в полиакриламидном геле и гельпроникающей хроматографии. Образец фибрин-мономера, обработанный в ЭПП паров воды, не содержал полимеров и представлен пептидными фрагментами. В нем выявлены, как минимум, 6 пептидных веществ, соответствующих пикам с продолжительностью элюирования 12,30; 12,55; 13,17; 13,70; и 13,94 мин. Основная часть продуктов обработки ФМ в ЭПП кислорода также была представлена низкомолекулярными пептидами, однако одновременно с деструкцией белка наблюдалось образование крупных полимеров с молекулярной массой более 2000 кДа.

Таблица 1

Содержание аминокислотных остатков в фибринмономере до и после его пучково-плазменной обработки в виде порошка в ЭПП паров воды и кислорода, % масс

Table 1. The amino acid content in fibrin-monomer before and after treatment of its powder in EBP of water vapor and oxygen, %mass

	Содержание аминокислоты, %масс				
		ΦМ,	ΦМ,		
Аминокислота	Исходный	обработка	обработка		
	ФМ	в ЭПП	в ЭПП		
		паров воды	кислорода		
Лизин	0,26	0,13	0,10		
Треонин	0,24	0,15	0,12		
Глутаминовая	0.53	0.36	0.32		
кислота	0,55	0,50	0,52		
Цистин	0,07	0,04	0,04		
Тирозин	0,1	0,09	0,08		
Фенилаланин	0,16	0,09	0,08		
Аспарагиновая	0.64	0.49	0.32		
кислота	0,04	0,49	0,52		
Серин	0,29	0,22	0,15		
Глицин	0,24	0,22	0,15		
Валин	0,15	0,12	0,09		
Метионин	0,15	0,11	0,06		
Лейцин	0,24	0,17	0,13		
Изолейцин	0,14	0,10	0,08		

Исходный фибрин-мономер был не растворим в дистиллированной воде, образуя при догель. Продукты пучковобавлении воды плазменной обработки фибрин-мономера приобретали высокую (вплоть до 100%) растворимость, что дало возможность провести исследование их влияния на тромбоцитарную агрегацию. Антиагрегационные свойства изучали в диапазоне концентраций 1-10⁻⁵ мг/мл. Проведенные измерения показали, что продукты модификации ФМ вызывали достоверное уменьшение АДФ-индуцированной тромбоцитарной агрегации в концентрациях 1-10⁻⁴ мг/мл в среднем в 1,5 раза по сравнению с контролем (добавление в богатую тромбоцитами плазму только проагреганта).

Также была проведена сравнительная оценка антиагрегационной активности низкомолекулярных пептидов, полученных ЭПП-модификацией фибрин-мономера, и низкомолекулярных пептидов, полученных с помощью традиционного химического синтеза. Для сравнения были выбраны три пептида, являющиеся потенциальными блокаторами агрегации тромбоцитов: *H-Ala-Arg*- *Gly-Asp-Ser-NH*² (*ARGDS-NH*²) и циклический пептид *Arg-Gly-Asp-dPhe-Lys* (*RGD-dFK*). В результате проведенных экспериментов было показано, что аналогичное снижение тромбоцитарной агрегации достигалось лишь при использовании этих пептидов в концентрациях 75 мкг/мл и 150 мкг/мл соответственно [15].

В ряде экспериментов исследовали деструкцию глобулярного белка БСА в ЭПП кислорода и водяного пара. Выбор БСА в качестве тестового объекта исследования, обусловлен тем, что его структура и физико-химические свойства хорошо изучены. Для повышения однородности ЭПП-модификации БСА был обработан в виде тонких пленок, что позволило значительно повысить выход низкомолекулярных продуктов по сравнению с порошкообразными образцами.

Таблица 2

Содержание аминокислотных остатков в бычьем сывороточном альбумине до и после его пучковоплазменной обработки в виде тонкой пленки в ЭПП паров воды и кислорода, % масс

Table 2. The amino acid content of bovine serum albumin before and after treatment of its thin film in EBP of water vanor and oxygen. %mass

	Содержание аминокислоты, %масс					
		БСА, обра-	БСА, обра-			
Аминокислота	Исходный	ботка	ботка			
	БСА	в ЭПП па-	в ЭПП ки-			
		ров воды	слорода			
Лизин	10,25	3,68	2,73			
Треонин	5,02	2,65	2,63			
Глутаминовая	16.78	5 78	6.64			
кислота	10,78	5,78	0,04			
Цистин	4,73	1,78	2,07			
Тирозин	4,30	1,70	1,55			
Фенилаланин	5,01	3,43	3,37			
Аспарагиновая	0.17	3.86	5.12			
кислота	9,17	5,80	5,12			
Серин	3,75	2,03	2,11			
Глицин	1,45	2,13	2,48			
Валин	4,45	3,70	3,25			
Метионин	2,02	0,76	0,89			
Лейцин	9,61	6,55	6,05			
Изолейцин	1,85	1,34	1,30			

При электрофорезе образцов БСА, модифицированных в ЭПП в виде пленки, отмечалось резкое сокращение интенсивности полосы, соответствующей альбумину и формирование ряда низкомолекулярных соединений, большинство из которых имело молекулярную массу менее 14 кДа. На хроматограммах были обнаружены многочисленные пики, соответствующие низкомолекулярным продуктам со временами выхода 11,8; 15,1 и 17 мин. При этом концентрация низкомолекулярных соединений зависела от длительности ЭПП-модификации и природы плазмообразующего газа: с увеличением времени экспозиции с 5 до 10 мин наблюдалось нарастание их концентрации, причем деструкция БСА была более значительна в ЭПП водяного пара. Также наблюдалось уменьшение содержания практически всех аминокислот. Наиболее значительно (в 3,5-2 раза по сравнению с исходным БСА) снижались массовые доли лизина, аспарагиновой и глутаминовой кислот, тирозина и цистина (табл. 2).

Таким образом, обработка в ЭПП кислорода или паров воды является эффективным способом деструкции белковых молекул, причем процесс деструкции является контролируемым и управляемым посредством выбора условий генерации плазмы [16]. При пучково-плазменной обработке белковых молекул возможно получение низкомолекулярных пептидов, обладающих фармакологической активностью. Например, низкомолекулярные пептиды, полученные при ЭППстимулированной деградации фибрин-мономера, могут быть использованы для разработки на их основе препаратов, регулирующих агрегацию тромбоцитов и активность свертывающей системы крови.

ЭПП-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ

Воздействие электронно-пучковой плазмы на древесный материал переводило в водорастворимое состояние лигнин, гемицеллюлозы и целлюлозу в количестве, пропорциональном их содержанию в древесине, а также вызывало деструкцию материала. В продуктах ЭПП-модификации целлюлозы преобладали низкомолекулярные производные олигосахаридов со степенью полимеризации 3 – 5, содержащие кето- и карбоксильные группы, количество которых зависело от рода плазмообразующего газа. Установлено, что конечным продуктом преобразования целлюлозы является не подвергающийся дальнейшей деструкции β -($C_1 \rightarrow C_4$)-тетрасахарид.

Выращивание кормовых дрожжей на полученных гидролизатах целлюлозы, модифицированной в ЭПП, показало благоприятное влияние плазмохимической предобработки на рост биомассы этих микроорганизмов [17], что позволило резко сократить удельные затраты на производство дрожжей при повышении коэффициента использования органического сырья.

Обработка хитозана в ЭПП придавала исходным соединениям новые физико-химические свойства. Контрольные образцы хитозана не растворялись в дистиллированной воде, в то время как продукты их модификации в ЭПП приобретали высокую растворимость, которая достигала 95%.

Молекулярную массу продуктов, полученных в результате ЭПП-обработки хитозана, определяли с помощью гельпроникающей хроматографии. При этом было установлено, что в ходе плазмохимического воздействия происходит частичная деструкция исходных полимеров и формирование ряда низкомолекулярных продуктов с характерными молекулярными массами от 400 до 2000 Да. Большинство полученных соединений имело молекулярную массу в пределах 450-650 Да. Степень деструкции также зависела от рода плазмообразующего газа: наиболее эффективная наработка низкомолекулярных соединений наблюдалась в ЭПП кислорода и водяного пара, что, вероятно, связано с действием активных форм кислорода и продуктов плазмолиза воды. В то же время степень деструкции зависела от времени обработки т пороговым образом, и при т, превышающих 20 мин, дальнейшего нарастания количества низкомолекулярных соединений не происходило.

Продукты плазмохимической модификации хитозана в ЭПП водяного пара обладали антимикробным эффектом (как в случае покоящихся, так и в случае размножающихся микроорганизмов) в отношении штаммов кишечной палочки, золотистого стафилококка и дрожжеподобных грибов С. albicans в концентрации 1000 мкг/мл. При этом хитозан убивал все клетки тестштаммов, о чем можно было судить по полному подавлению роста в пробах, высеваемых на сектора плотных питательных сред. В концентрации 500 мкг/мл продукты ЭПП-деструкции хитозана оказывали умеренный антимикробный эффект в отношении упомянутых трех тест-штаммов, т.к. рост их подавлялся не полностью. По отношению к E. coli продукты плазмохимической модификации хитозана сохраняли свою активность и в концентрации 250 мкг/мл.

Таким образом, гидролиз полисахаридов, стимулированный электронно-пучковой плазмой, является эффективным методом получения их низкомолекулярных водорастворимых форм, обладающих фармакологической активностью, а электронно-пучковые плазмохимические реакторы могут быть перспективной альтернативой традиционным технологиям кислотного и основного гидролиза.

МЕХАНИЗМЫ ЭПП-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕГРАДАЦИИ БИОПОЛИМЕРОВ

Изменения физико-химических и биологических свойств биополимеров являются следствием комбинированного воздействия на образец нескольких факторов, которые реализуются в ЭПП, а именно: взаимодействия макромолекул с активными тяжелыми частицами плазмы (атомами, ионами и радикалами в основном и возбужденном состояниях), рентгеновским излучением, быстрыми электронами ЭП (e_b) и вторичными электронами плазмы (e).

Для оценки вклада каждого из факторов были выполнены дополнительные эксперименты по обработке целлюлозы сканирующим ЭП в условиях глубокого вакуума. В обработанных таким образом образцах увеличения содержания водорастворимых продуктов обнаружено не было, что подтверждает определяющую роль низкоэнергетических частиц в процессе модификации [18]. Также было проведено сравнительное исследование антиагрегационных свойств фибрин-мономера, обработанного:

1) рентгеновским излучением. Для этого контейнер с обрабатываемым веществом накрывался полиэтиленовой пленкой толщиной 20 мкм, которая практически прозрачна для рентгеновского излучения, но полностью поглощала быстрые электроны. Под пленкой генерации ЭПП не происходит;

2) совместно рентгеновским излучением и быстрыми электронами. Обработка проводилась при пониженном давлении инертного газа ($p_m \sim 10^{-2}$ Topp). В этих условиях концентрация тяжелых частиц в ЭПП на три порядка меньше, чем в экспериментах 3 (см. следующий пункт). Время обработки т составило 2 мин;

3) ЭПП водяного пара по обычной процедуре, описанной выше. Обработка проводилась в течение 5 мин.

Условия обработки были специально подобраны так, чтобы дозы облучения быстрыми электронами и рентгеновского облучения в экспериментах 1 и 2 были такими же, как и в эксперименте 3. Все эксперименты проводились при постоянной N_b =50 Вт, а доза облучения образца регулировалась временем экспозиции τ и выбором режима сканирования ЭП. Количественные значения доз для конкретных условий экспериментов предварительно рассчитывались с использованием специально разработанного для этих целей программного обеспечения [19].

Антиагрегационные свойства полученных продуктов зависели от способа обработки фибрин-мономера. Фибрин-мономер, обработанный только рентгеновским излучением, обладал ограниченной растворимостью в воде и не влиял на АДФ-индуцированную агрегацию тромбоцитов человека *in vitro*. Остальные образцы хорошо растворялись в дистиллированной воде (концентрация рабочих растворов 10 мг/мл), однако ингибирование тромбоцитарной агрегации происходило лишь под действием продуктов, полученных при деградации ФМ в ЭПП. В этом же образце наблюдались наиболее значительное изменение содержания аминокислот и максимальная концентрация низкомолекулярных пептидов. Полученные данные позволяют заключить, что, как и в случае полисахаридов, в деградации белковых молекул в ЭПП и получении биоактивных пептидов главную роль играют активные тяжелые частицы плазмы. При обработке биополимеров в ЭПП кислорода или водяного пара такими частицами являются активные формы кислорода (О3, О, синглетный кислород) и продукты плазмолиза воды (например, OH', OH', HO_2'), которые реагируют с субстратом с чрезвычайно высокими константами скоростей [20].

Для расчета состава ЭПП паров воды рассматривалась кинетическая схема, учитывающая более 70 реакций с участием положительных и отрицательных ионов, атомов, молекул, свободных радикалов, возбужденных состояний и электронов [21]. Анализ показал, что для инженерных расчетов можно использовать более простые кинетические схемы. В табл. 3 приведены наиболее значимые реакции, в результате которых происходит формирование частиц, обеспечивающих деградацию биополимеров в ЭПП паров воды и кислорода.

Образовавшиеся химически активные частицы взаимодействуют с β-1,4-гликозидными связями молекулы хитозана и, разрывая их, приводят к деструкции биополимера. Вероятная схема процесса деструкции хитозана в ЭПП паров воды представлена на рис. 3 [22].

Таблица З

Схема реакций в ЭПП паров воды и кислорода
Table 3. The scheme of reactions in EBP of water vapor
and oxygen

	and on Jeen
1	$e_b + O_2 \rightarrow e_b + O + O$
2	$O + 2O_2 \rightarrow O_3 + O_2$
3	$O_2 + e_b \rightarrow O_2 (a^1 \Delta) + e_b$
4	$H_2O + e_b \rightarrow H_2O^+ + e + e_b$
5	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^{\bullet}$
6	$H_2O + e_b \rightarrow H^{\bullet} + OH^{\bullet} + e_b$
7	$\mathrm{H}^{\bullet} + \mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{HO}_2^{\bullet}$
8	$\text{HO}_2^{\bullet} + \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{O}_2$

Схема окисления пептидных связей приведена на рис. 4 [21]. Под действием активной кислородной частицы происходит отщепление водородных атомов от *а*-углеродных атомов аминокислотных остатков полипептидной цепи, которое и запускает ряд последующих реакций, приводящих к формированию алкильных радикалов. Последующее взаимодействие алкильного радикала с молекулой кислорода дает алкилпероксил-радикал, способный реагировать с протонированным супероксид-анионом (HO₂[•]). Образующийся при этом алкилпероксид может, в свою очередь, вступать в реакцию с алкоксильным радикалом. На этой стадии происходит разрушение пептидной связи (с образованием амида и карбонильного производного) или (при реакции алкоксильного радикала с HO₂[•] и H⁺) образование гидроксильного деривата белка. Алкильные, пероксильные и алкоксильные производные пептидов также могут отщеплять атомы водорода от аминокислотных остатков, приводя к появлению новых радикалов, которые могут вступать в аналогичные реакции.



Рис. 3. Схема деградации хитозана под воздействием гидроксильного радикала в ЭПП паров воды Fig. 3. The scheme of chitosan degradation under hydroxyl radical action in the EBP of the water vapor

При рекомбинации двух алкильных радикалов возможно также образование межмолекулярных перекрестных связей. Следует отметить, что процессы деструкции белков при их ЭППмодификации сопровождались образованием высокомолекулярных агрегатов: соединения с молекулярными массами более 2000 кДа были обнаружены методом гельпроникающей хроматографии продуктов ЭПП-обработки фибрин-мономера.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗО-ВАНИЯ ПРОДУКТОВ ЭПП-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕГРАДАЦИИ БИОПОЛИМЕРОВ В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦЕВТИКЕ

В ходе исследований было показано, что низкомолекулярные водорастворимые продукты ЭПП-деструкции хитозана оказывают антимикробный эффект и могут быть основой биоактивных субстанций для создания различных материалов, в том числе биодеградируемых тонких пленок, обладающих сочетанным действием (например, антибактериальным и гемостатическим, антибактериальным и регенеративным и т.п.). Помимо этого, на базе ЭПП-модифицированных полимеров возможна разработка микрокапсул и других систем для доставки лекарств, активных ингредиентов косметических препаратов, высокоэффективных сорбентов для сточных вод и гемодиализа.



Рис. 4. Схема окисления пептидных связей в ЭПП паров воды Fig. 4. The scheme of peptide bonds oxidation in the EBP of the water vapor

Низкомолекулярные продукты ЭППстимулированной деградации белков также могут являться биологически активными соединениями. Принципиальная возможность получения пептидов, регулирующих агрегацию тромбоцитов, была показана при ЭПП-обработке фибрин-мономера.

С применением для генерации ЭПП различных плазмообразующих газов возможен плазмохимический синтез функционализированных производных полисахаридов и их низкомолекулярных продуктов (например, сульфатированных низкомолекулярных хитозанов и целлюлозы). Полученные производные могут в дальнейшем служить основой для эффективных антиагрегантов, антикоагулянтов и других лекарственных препаратов.

Биоактивные продукты пучково-плазменной деградации биополимеров могут быть включены в состав гибридных материалов и композитных покрытий на поверхности синтетических полимеров, оксидов и нитридов металлов, которые будут полезны при разработке

- дентальных и костных имплантатов, обладающих ускоренной остеоинтеграцией в организме человека, что позволит уменьшить реабилитационный период и повысить качество жизни;

 имплантатов для сердечно-сосудистой хирургии, имеющих высокую гемосовместимость и коагулогическую инертность;

- композитных гемостатических, антисептических и ранозаживляющих средств;

- перевязочных материалов, обладающих сочетанным биологическим действием, а также с возможностью контролируемого высвобождения лекарственного препарата и пролонгированным фармакологическим эффектом.

Работа поддержана грантами РФФИ 12-04-01189-а, 12-08-90019-Бел-а и 12-08-31246 мол а.

ЛИТЕРАТУРА

- Romanova G.A., Silachev D.N., Shakova F.M., Kvashennikova Y.N., Viktorov I.V., Shram S.I., Myasoedov N.F. // Bull. Exp. Biol. Med. 2006. V. 142. N 6. P. 663-666.
- 2. Thibault G., Tardif P., Lapalme G.J. // Pharmacol. Exp. Ther. 2001. V. 296. N 3. P. 690-696.
- 3. Ray S.D. // Acta Pol. Pharm. 2011. V. 68. N 5. P. 619-622.
- Aam B.B., Heggset E.B., Norberg A.L., Sorlie M., Varum K.M., Eijsink V.G.H. // Mar. Drugs. 2010. V. 8. N 5. P. 1482-1517.
- Хитин и хитозан: природа, получение и применение. / Под ред. Варламова В.П., Немцева С.В., Тихонова В.Е. Издво Российского Хитинового Общества. 2010. 292 с.;

Chitin and chitosan: nature, preparation and use. / Ed. Varlamov V.P., Nemtsev S.V., Tikhonov V.E. Russian Chitin Society. 2010. 292 p. (in Russian).

- 6. Solum N.O., Rigollot C., Budzynski A.Z., Marder V.J. // Brit. J. Haematol. 1973. V. 24. N 4. P. 419-434.
- Yu Q.S., Huang C., Hsich F.H., Huff H., Duan Y. // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. 2007. V. 80. N 1. P. 211-213.
- 8. Klapperich C., L. Pruitt L., Komvopoulos K. // J. Mater. Sci.: Materials in Medicine. 2001. V. 12. N 6. P. 549-556.
- Bernard C., Leduc A., Barbeau J., Saoudi B., Yahia L.H., De Crescenzo G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. N 16. P. 3470-3478.
- Оболенская А.В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология. 1991. 312 с.;
 Obolenskaya A.V. Practical work on the chemistry of wood and cellulose. М.: Ecologiya. 1991. 312 p. (in Russian).
- Vasilieva T.M. // IEEE Transac. Plasma Sci. 2010. V. 38. N 8. P. 1903-1907.
- Васильева Т.М., Чухчин Д.Г. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 45. № 5. С. 451-455;
 Vasilieva T.M., Chukhchin D.G. // High Energy Chemistry. 2008. V. 42. N 5. P. 404-407.
- 13. Vasilieva T.M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 370. P. 012012.
- Лущак В.И. // Биохимия. 2007. Т. 72. № 8. С. 995-1017; Lushchak V.I. // Biochemistry. 2007. V. 72. N 8. P. 809-827.
- Васильева Т.М., Макаров В.А., Петрухина Г.Н., Воюшина Т.Л., Юсупова М.П., Новгородова С.А., Котлова Е.К. // Экспер. клин. фармакол. 2006. Т. 69. № 4. С. 39-40;
 Vasilieva T.M., Makarov V.A., Petrukhina G.N., Voyushina T.L., Yusupova M.P., Novgorodova S.A., Kotlova E.K. // Eksp. klin. farmakol. 2006. V. 69. N 4. P. 39-40 (in Russian).
- Vasilieva T.M., Mahir A.H., Vasiliev M.N. // Sensor Lett. 2008. V. 6. N 4. P. 496–501.
- Чуркина Ю.В., Соколов О.М., Чухчин Д.Г., Васильев М.Н. // Изв. вузов. Лесной журнал. 2003. N 5. С. 103-108; Churkina Yu.V., Sokolov O.M., Chukhchin D.G., Vasiliev M.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Lesnoiy Zhurnal. 2003. N 5. P. 103-108 (in Russian).
- Соколов О.М., Васильев М.Н., Чухчин Д.Г. // Изв. вузов. Лесной журнал. 1999. N 2-3. С. 167-175;
 Sokolov O.M., Vasiliev M.N., Chukhchin D.G // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Lesnoiy Zhurnal. 1999. N 2-3. P. 167-175 (in Russian).
- Vasilieva T., Lysenko S. // J. Phys.: Conf. Ser. 2007. V. 63. N 1. P. 012033.
- Cabiscol E., Tamarit J., Ros J. // Internatl. Microbiol. 2000. V. 3. N 1. P. 3-8.
- Бычков В.Л., Юровский В.А. // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. N 1. С. 8 – 16;
 Bychkov V.L., Yurovskii V.A. // High Temperature. 1993. V. 31. N 1. P. 8-16 (in Russian).
- 22. Chang K.L. B., Tai M.C., Cheng F.H. // J. Agric. Food Chem. 2001. V. 49. N 10. P. 4845-4851.

Кафедра общей химии

Н.П. Шабельская*, М.В. Таланов**, И.Н. Захарченко**, Р.О. Кирюшина*, А.К. Ульянов*, Л.А. Резниченко**

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ХРОМИТОВ MCr₂O₄ (M = Co, Ni, Zn, Cd, Mg)

(*Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), **Южный Федеральный университет) e-mail: nina shabelskaya@mail.ru

Изучен процесс образования хромитов ряда переходных элементов. Проведен расчет энергии кристаллической решетки U оксидов. Установлено, что с уменьшением значения U увеличивается полнота шпинелеобразования. Выявлено ускоряющее влияние термической диссоциации оксидов на процесс синтеза шпинели.

Ключевые слова: шпинели, хромиты, энергия решетки, твердофазный синтез

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные системы со структурой шпинели с общей формулой MCr₂O₄ (М – двухвалентный катион) на протяжении многих лет привлекают внимание исследователей благодаря широкому спектру важных технологических свойств. Известно применение хромитов цинка и кобальта в качестве пигмента, катализаторов гидрирования, окисления спиртов [1-3]. Интересным техническим приложением для хромита кобальта могут стать открытые у него свойства мультиферроика [4-5]. Для халькогенидных шпинелей состава $(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Zn_{x}Cr_{2}S_{4}$ установлена корреляция магнитных свойств с кристаллохимическими особенностями [6]. Хромит никеля(II), легированный Cr³⁺ используется как электрод при восстановлении оксидов азота [7]. Несмотря на то, что теоретические основы синтеза шпинелей (и твердых растворов на их основе) были заложены в середине прошлого века [8], до сих пор нет ясной и полной картины процессов, происходящих в смеси оксидов при термообработке. В настоящей работе рассматривается ряд факторов, влияющих на процессы формирования шпинели для ряда хромитов состава MCr_2O_4 (M = Co, Ni, Zn, Cd, Mg) с точки зрения структурных характеристик исходных оксидов.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Хромиты общего состава MCr₂O₄ (M = Co, Ni, Zn, Cd, Mg) получали с использованием классического керамического способа. В качестве исходных веществ использовали соответствующие оксиды марки "х.ч." с размером зерен не более 0,385 мм; для введения Fe³⁺ использовали Fe₂O₃ для ферритов. Исходные вещества гомогенизировали в агатовой ступке со спиртом на воздухе, брикетировали в таблетки диаметром 20 мм под давлением 15 МПа и подвергали термообработке циклами по 10 часов в течение 12 дней при температуре 900-1100 °С в зависимости от особенностей синтезируемого состава [9-13]. Условия синтеза приведены в табл. 1. Спеченные шпинели имели хорошо окристаллизованную структуру с удельной поверхностью (по методу БЕТ) порядка $1,0 - 1,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, использовали Си-К_а излучение. Уточнение структуры фаз, входящих в образцы, проводили по рефлексам 220, 311, 222, 422, 333, 440, 533 для фазы кубической шпинели, 312 и 321 – для фазы тетрагональной шпинели.

При анализе количественного соотношения между фазами использовали зависимость:

$$k_i V_i / f_i = C_i \tag{1}$$

Здесь k_i — коэффициент, учитывающий вклад интенсивности *i*-й линии в интегральную интенсивность линий, характеризующих данную фазу; V_i — объем элементарной ячейки *i*-й фазы, f_i — атомный фактор рассеяния *i*-й фазы, C_i — относительная концентрация.

Расчет проводили для кубической фазы по линии 311, для тетрагональной – по линии 321. В соответствии с полученными результатами расчета количество образовавшейся фазы шпинели приведено в табл. 1.

Таблица 1

Условия синтеза и фазовый состав образцов
Table 1. Conditions of synthesis and the phase composi-
tion of samples

N⁰	Исходный состав	Температура	«Выход»
Π/Π	материала	обработки, °С	шпинели, %
1	CoO+Cr ₂ O ₃	1100	80
2	NiO+Cr ₂ O ₃	1100	90
3	ZnO+Cr ₂ O ₃	900	100
4	CdO+Cr ₂ O ₃	900	100
5	MgO+Cr ₂ O ₃	1100	60
6	NiO+0.7Cr ₂ O ₃ +0.3Fe ₂ O ₃	1100	100

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке приведены рентгенограммы образцов. Согласно полученным результатам, наиболее полно прошел синтез хромитов кадмия и цинка. При количественной оценке образовавшейся шпинели полнота синтеза хромитов уменьшается в ряду: $CdCr_2O_4 \approx ZnCr_2O_4 > NiCr_2O_4 > CoCr_2O_4 >$ >MgCr₂O₄. В соответствии с теоретическими представлениями [8]: 1) реакции в смесях твердых веществ протекают по диффузионному механизму по вакантным узлам кристаллической решетки за счет наиболее подвижных частиц (чаще всего катионов). При этом подвижность диффундирующего катиона обратно пропорциональна его заряду и радиусу; 2) начало рекции соответствует температуре интенсивного обмена местами элементов кристаллических решеток реагирующих веществ; 3) в случае полиморфного превращения одного из компонентов смеси при относительно низкой температуре (ниже температуры спекания) химическая реакция начинается и интенсивно протекает в точке этого полиморфного превращения.

В процессе изучения условий образования хромитов отмечены следующие особенности.

1. В рамках модели преимущественной диффузии катионов с меньшим радиусом скорость формирования структуры шпинели в системе MeO-Cr₂O₃ должна быть максимальной для хромитов магния и никеля, имеющих наименьший радиус катиона (табл. 2). Однако экспериментально наблюдаемый факт свидетельствует, что составы, содержащие более крупные двухзарядные катионы цинка и кадмия, формируются быстрее хромитов кобальта, никеля и магния.

<i>Table 2.</i> Froperties of oxides							
Оксил	Радиус	t °C	Температура	<i>U</i> ,			
Оксид	катиона, нм*	$\iota_{\Pi\Pi}, C$	ФП, °С	кДж/экв			
MgO	0.074	2640	-	1937			
Cr_2O_3	0.064	2334	800	2516			
Fe ₂ O ₃	0.067	1350	680	2486			
CoO	0.078	1810	985	1908			
NiO	0.074	1957	252	1937			
ZnO	0.083	1975	-	1873			
CdO	0.099	Разл. 900	-	1769			

Свойства оксидов *Table 2.* Properties of oxides Таблица 2

Примечание: *Приведены значения радиусов ионов по Белову и Бокию

Note: *Radii of ions are given on Belov and Bokiiy

2. Начало процесса диффузии (а, следовательно, химической реакции образования шпинели) должно коррелировать со значениями температур плавления t_{nn} индивидуальных оксидов (табл. 2 [14]). В соответствии с этим, формирование структуры хромитов должно протекать с меньшей скоростью в ряду исходных оксидов CdO – CoO – NiO – ZnO – MgO (в порядке увеличения температуры плавления или начала интенсивного протекания реакции). Это противоречит экспериментальным данным в отношении большинства рассматриваемых составов (табл. 1).

3. Наличие фазовых переходов (ФП) у исходных оксидов в области относительно невысоких температур должно благотворно влиять на скорость и полноту реакции формирования шпинелей. Оксиды CdO и MgO имеют неискаженную кубическую структуру типа NaCl, в которой анионы кислорода образуют кубическую плотнейшую упаковку [15]. У оксида NiO вследствие кооперативного эффекта Яна-Теллера структура искажается до ромбоэдрической [16]. При повышении температуры наблюдается фазовый переход в кубическую фазу. Температуры фазовых переходов приведены в табл. 2. В оксиде СоО около 985 °С наблюдается переход между двумя кубическими модификациями. Следует ожидать интенсивного протекания реакции для NiCr2O4 в районе 250 °С и СоСг₂О₄ при 980 °С. При этом, повидимому, для хромита никеля процесс должен протекать более интенсивно, т.к. температура фазового перехода достигается раньше (это действительно подтверждается экспериментально). Однако более полное формирование структуры шпинели наблюдается для составов, в которые входят оксиды ZnO и CdO, не испытывающие фазовых переходов.

4. Из общих соображений следует, что на скорость процесса формирования шпинелей должны оказывать влияние структурные характеристики исходных оксидов, в частности, энергия кристаллической решетки *U*. Знание этой величины позволит определить вид преимущественно диффундирующей частицы. Расчет *U* проводили по уравнению А.Ф. Капустинского [8]. При этом использовали допущение об ионном характере связей в оксидах:

$$U = 1203, 4 \cdot \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot \sum n}{r_1 + r_2} \left[1 - \frac{0,345 - 0,00435 \cdot (r_1 + r_2)^2}{r_1 + r_2} \right],$$

где $z_{1;2}$ и $r_{1;2}$ – соответственно заряды катиона и аниона и их радиусы (в Å); $\sum n$ – число ионов в формульной единице вещества.

В табл. 2 приведены значения U в пересчете на одну связь металл-кислород. Из полученных данных становится ясно, что с повышением степени окисления металла в оксиде увеличивается прочность кристаллической решетки и, соответственно, уменьшается вероятность «отрыва» катиона из узла решетки и его диффузия. Согласно проведенному расчету, вероятность участия катионов в процессах диффузии уменьшается в ряду $Cd^{2+} - Zn^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+} - Mg^{2+} - Fe^{3+} - Cr^{3+}$. В этом случае наблюдается хорошее согласие с экспериментом. Исключением является положение Со и Ni

(синтез NiCr₂O₄ прошел более полно), но данное несоответствие может быть объяснено наличием

фазового перехода для NiO в области более низких температур по сравнению с CoO (табл. 2).



Рис. Рентгенограммы образцов. Индексированы линии, принадлежащие шпинели Fig. X-ray patterns of samples. Indexes are given for lines belonging to a spinel

В пользу высказанного выше предположения зависимости скорости протекания реакции от энергии кристаллической решетки может свидетельствовать факт ускорения реакции при частичной замене катиона Cr^{3+} на Fe³⁺ (значение *U* для последнего ниже). В этом случае (формула твердого раствора феррита-хромита никеля (II) NiFe_{0.6}Cr_{1.4}O₄) процесс формирования структуры кубической шпинели в условиях эксперимента полностью завершен.

5. Полученные значения величины энергии кристаллической решетки позволяют объяснить еще один экспериментальный факт – термическую диссоциацию оксидов цинка и кадмия. Для этих оксидов распад по схеме $ЭО = = Э + 1/2O_2$ отмечен при температуре порядка 900 °C [14, 17]. Образование атомов металлов должно приводить к ослаблению кулоновского взаимодействия металл-кислород и образованию более активно диффундирующей частицы. По-видимому, этим можно объяснить высокую скорость образования шпинелей, содержащих катионы цинка и кадмия.

выводы

Изучен процесс образования хромитов ряда переходных элементов. Выявлено, что нет четкой корреляции между скоростью шпинелеобразования хромитов и радиусом иона и температурой плавления оксида двухвалентного Проведен расчет металла. энергии кристаллической решетки U оксидов. Установлено, что с уменьшением значения U увеличивается полнота шпинелеобразования. Выявлено ускоряющее влияние термической диссоциации оксидов на процесс синтеза шпинели.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Castiglioni G.L., Minelli G., Porta P., Vaccari A. // J. of Solid State Chem. 2000. V. 152. P. 526-532.
- 2. Ferna'ndez Ana L. and Liberto de Pablo // Pigment & Resin Technology. 2002. V. 31. N 6. P. 350–356.
- Верещагин В.И., Касацкий Н.Г., Радишевская Н.И., Чапская А.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 90-92;
 Vereshchagin V.I., Kasatskiy N.G., Radishevskaya N.I., Chapskaya A.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 90-92 (in Russian).
- Kang Ryong Choi, Seung Je Moon, Taejoon Kouh, In Bo Shim, Sam Jin Kim, and Chul Sung Kim. // IEEE Transactions on Magnetics. 2009. V. 45. N 6. P. 2610-2612.

Кафедра общей и неорганической химии

- Lawes G., Melot B., Page K., Ederer C., Hayward M.A., Proffen Th., Seshadri R. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 024413-1-6.
- Аминов Т.Г., Кирдянкин Д.И., Новоторцев В.М., Шабунина Г.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 52-56;
 Aminov T.G., Kirdyankin D.I., Novotortsev V.M., Shabunina G.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 11. P. 52-56 (in Russian).
- 7. Braestrup F., Hansen K.K. // J. Solid State Electrochem. 2010. V. 14. P. 157-166.
- Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Изд-во литературы по строительству. 1965. 475 с.;
 Budnikov P.P., Ginstling A.M. The reactions in mixtures of solid solutions. М.: Izdatelstvo literatury po stroitelstvu. 1965. 475 p (in Russian).
- Шабельская Н.П., Таланов В.М., Ульянов А.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 22-24;
 Shabelskaya N.P., Talanov V.M., Ulyanov A.K. // Izv.

Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 2. P. 22-24 (in Russian).

- Шабельская Н.П., Таланов В.М., Ульянов А.К. // Изв.вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 5. С. 24-26;
 Shabelskaya N.P., Talanov V.M., Ulyanov A.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50.
- N 2. P. 24-26 (in Russian).
 11. Таланов В.М., Шабельская Н.П. // Успехи современного естествознания. 2005. № 8. С. 30-31;
 Talanov V.M., Shabelskaya N.P. // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2005. N 8. P. 30-31 (in Russian).
- Шабельская Н.П., Ульянов А.К., Таланов В.М. // Изв. вузов. Сев. - Кавк. Регион. Техн. науки. 2005. № 1. С. 59-62; Shabelskaya N.P., Ulyanov А.К., Talanov V.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Sev.-Kavk. Region. Techn. nauki. 2005. N 1. P. 59-62 (in Russian).
- Таланов В.М., Ульянов А.К., Шабельская Н.П. // Успехи современного естествознания. 2005. № 12. С. 55; Talanov V.M., Ulyanov A.K., Shabelskaya N.P. // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2005. N 12. P. 55 (in Russian).
- Справочник химика. Л.: Химия. 1971. Т. 2. 1168 с.; Directory of the chemist. V. 2. L.: Khimiya. 1971. V. 2. 1168 p. (in Russian).
- Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высш. шк. 1984. 376 с.;
 Shaskolskaya M.P. Crystallography. M.: Vyssh. Shkola. 1984. 376 p. (in Russian).
- 16. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1987. Т. 2. 696 с.;
 Wells A. Structural inorganic Chemistry. М.: Міг. 1987. V. 2. 696 р. (in Russian).
- 17. Паньков В.В., Башкиров Л.А., Саксонов Ю.Г. // Неорг. матер. 1981. Т. 17. № 5. С. 865-868; Pankov V.V., Bashkirov L.A., Saksonov Yu.G. // Neorg. Mater. 1981. V. 17. N 5. P. 865-868 (in Russian).

С.В. Рыбин*, Е.Л. Крысова*, Е.П. Гришина**' ***

ОСОБЕННОСТИ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОГО СОЛЯНОКИСЛОГО ТРАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ ДЛЯ АНОДОВ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ОКСИДНО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

(*ОАО «Элеконд»,

** Ивановский государственный химико-технологический университет, *** Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН) e-mail: elecondbti@nm.ru; epg@isc-ras.ru

Методом хроноамперометрии изучены особенности солянокислого электрохимического травления рекристаллизованной алюминиевой фольги различных производителей (Россия, Франция, Китай) для анодов алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов. Установлено, что хроноамперограммы фольг, пригодных к туннельному травлению, как правило, имеют два максимума тока с различным соотношением их высот. Сделано предположение, что параметры первого максимума тока зависят от распределения микропримесей в поверхностном оксидном слое, параметры второго максимума тока – от распределения микропримесей в приповерхностных слоях алюминия.

Ключевые слова: алюминий, алюминиевая фольга, анодное травление, туннельное травление, солянокислое травление, хроноамперометрия, алюминиевые конденсаторы

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК) в электротехнике основано на использовании электрохимических свойств алюминия: возможности получения высокоразвитой поверхностной структуры на фольге при ее электролитическом травлении в хлоридсодержащих растворах, а также на возможности электрохимического формирования тонкого (13Å/В) диэлектрического оксидного слоя с униполярной проводимостью [1]. Туннельное травление является одной из разновидностей питтингообразования, которое проводят на рекристаллизованном алюминии в горячих (свыше 60°С) солянокислых растворах под воздействием постоянного тока или напряжения. В данных условиях продуцируется высокая плотность ($\leq 10^8$ см⁻²) туннелей с шириной в несколько мкм, которые в поперечном сечении имеют квадратную или округлую форму и проникают в металл в направлении <100> со скоростью нескольких мкм·с⁻¹ [2-5]. В работе [6] установлена взаимосвязь между механизмом туннельного травления, режимами рекристаллизационного отжига, диффузионных процессов движения и исчезновения дислокаций и их взаимодействия с атомами примесей, которые их стабилизируют.

Несмотря на строгое соблюдение требований к фольге (чистота алюминия 99.99%, рекристаллизованная кубическая текстура), результаты туннельного травления, а, следовательно, и получаемой удельной емкости, различаются при использовании исходной алюминиевой фольги не только различных производителей, но и разных партий (рулонов) фольги одной марки. Для достижения оптимальной (максимальной и равномерной по всей ширине и длине рулона) удельной емкости, экономии материальных ресурсов и трудозатрат, становятся все более актуальными разработка и применение лабораторных экспрессметодов определения пригодности алюминиевой фольги к туннельному травлению [7-10]. Методы исследования электрохимического отклика при анодной поляризации фольги в хлоридсодержащих средах, их адаптация к условиям производства, позволяют подобрать режимы туннельного травления алюминиевой фольги с минимальными трудозатратами.

Цель данной работы – установить особенности потенциостатического травления алюминиевой фольги различных производителей в горячем солянокислом растворе и выявить зависимость параметров электрохимического отклика от текстуры и наличия примесей в поверхностных и приповерхностных слоях фольги.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований взяты образцы промышленно выпускаемой исходной алюминиевой фольги чистотой 4N (99.99 % Al), предназначенной для изготовления анодов алюминиевых электролитических конденсаторов:

1. Фольга WL-2B, производство Китая, толщи-

на фольги 107 мкм, рекристаллизационный отжиг проводился при t =400°С.

2. Фольга А99, ГОСТ 25905-83, толщина фольги 107 мкм, рекристаллизационный отжиг проводился при t =580°C.

3. Фольга HG-1, производство Франции, толщина фольги 115 мкм, рекристаллизационный отжиг проводился производителем при t >550°C.

4. Фольга WH-2B, производство Китая, толщина фольги 110 мкм, рекристаллизационный отжиг проводился производителем при t >550°C.

Анализ текстуры образцов фольги (1)-(4) проводили методом построения полюсных фигур и по рентгеновским дифрактограммам, полученным на CuK_{α} -излучении с использованием графитового монохроматора на отраженном пучке с помощью дифрактометра ДРОН-6.

Элементный состав примесей в фольге (3) и (4) определяли с помощью эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICP – spectrometer SpectroFlame), результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1 исхолных

Химический состав конденсаторных исходных алюминиевых фольг (3) и (4) *Table 1.* Chemical composition of the initial aluminium canacitor foils (3) and (4)

Ма		Содержание примеси, масс.%				
JN <u>o</u> _/_	Примесь	Фол	ьга З	Фольга 4		
11/11	-	А	Б	А	Б	
1	Cu	0,0029	0,003- 0,005	0,0039	0,0043	
2	Fe	0,0016	≤0,002	0,0014	0,0010	
3	Cr	0	≤0,0002	0	-	
4	Mg	0,0005	0,0005- 0,002	0,0012	0,0003	
5	Mn	0,00007	≤0,0005	0,0004	0,0002	
6	Si	0,0016	≤0,003	0,0023	0,001	
7	Zn	0,0007	≤0,002	0,00025	0,0005	
8	Ga	0,0004	≤0,0005	0,0006	-	
9	Pb	0	$\begin{array}{c} 0,00005 \pm \\ 0,00002 \end{array}$	0	-	

Примечание: А – по результатам исследований; Б - по сертификату производителя

Note: A – according to the investigation results; B – according to the manufactures certificate

Анализ химического состава поверхности образцов (3) и (4) проводился методом рентгеноэлектронной спектроскопии с помощью спектрометра ЭС-2401 с МgK_α-возбуждением. Поверхность фольги перед анализом дополнительным обработкам не подвергались. Послойный анализ выполнен с использованием травления ионами аргона с энергией 0.9 кэВ, скорость травления $10\text{Å}\cdot\text{миh}^{-1}$, результаты представлены в табл. 2. Перед проведением перечисленных выше исследований образцы обезжиривали этиловым спиртом, промывали в деионизованной воде, высушивали на воздухе.

Кинетику анодного окисления алюминиевых фольг изучали методом хроноамперометрии с применением прибора для тестирования фольги, разработанного на основе потенциостата ПИ-50-1 с увеличенным выходным током поляризации рабочего электрода с 1А до 4 А, в травильном растворе состава 0.5н HCl + 0.75н AlCl₃ [11] при температуре 75±0.5°С (поддерживалась при помощи термостата TW-2.02). Вспомогательный электрод - серебряная пластина (Ср99), для снижения скорости катодных процессов размер вспомогательного электрода в 10 раз превышал размер исследуемого образца. Хлоридсеребряный (4M KCl) электрод сравнения подводили к исследуемой поверхности, используя капилляр Луггина. Электрохимический отклик регистрировали при помощи самописца КСМ2-004. Проводили исследование образцов фольги как в исходном состоянии, так и с предварительной обработкой в 1н NaOH при комнатной температуре в течение 5 минут. Обработка в щелочном растворе проводилась с целью удаления естественной оксидной пленки с поверхности фольги перед анодной поляризацией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ текстуры образцов фольги показал, что на образце (1) компоненты текстуры имеют ориентировки, развернутые примерно на 45° от кубической; на образце (2) текстуры с ориентировкой (001)[100] составили не более 60%. На фольгах (3) и (4) сформированы сильные однокомпонентные текстуры с ориентировкой (001)[100], более 90%, с небольшим количеством кристаллитов со случайными ориентировками, в образце (4) их больше, чем в образце (3).

Согласно методике [8], фольга с регистрируемым максимумом тока пригодна к туннельному травлению, когда же ток не падает и сохраняет высокое значение в течение всего времени анодной потенциостатической поляризации, наблюдается грубая точечная коррозия фольги, что свидетельствует о ее непригодности к туннельному травлению.

Поляризационные кривые ток – время (I–t), полученные в потенциостатических условиях при потенциале E_n <-840 мВ на образцах фольг (1) – (4), представлены на рисунке. Потенциал, равный -840 мВ, определен нами как потенциал точечной коррозии алюминия при температуре 75±0.5°C в электролите состава 0.5±0.05н HCl + 0.75±0.1н AlCl₃. Превышение этого потенциала приводит к грубому травлению фольги без формирования туннельной структуры питтингов. Конкретное значение потенциала при потенциостатической поляризации образцов фольги определяли в дополнительном эксперименте, при этом плотность тока (j) в максимуме не должна была превышать 120 ± 10 мА·см² (значение, полученное на образце, взятом в качестве эталона). Фактические значения потенциалов исследуемых фольг (1) – (4) без предварительной обработки в щелочном растворе, при потенциостатической поляризации составили -781, -820, -819 и -802 мВ соответственно.

На хроноамперограммах фольг (3) и (4), могут присутствовать как один, так и два максимума тока (рис. в, г). Наличие второго максимума



Рис. Среднестатистические (по 20 параллельным измерениям) хроноамперограммы алюминиевых фольг, полученные в растворе состава 0.5±0.05н HCl + 0.75±0.1н AlCl₃ для образцов фольги: а – (1), б – (2), в – (3), г – (4). Штрихпунктирной линией показан результат, полученный на образцах (3) и (4), предварительно обработанных в 1н NaOH в течение 5 мин. Температура 75±0.5°С. Рабочая поверхность образцов S=36 см²

Fig. Average (on the results of 20 parallel measurings) chronoamperograms received in the solution of composition 0.5 ± 0.05 N HCl+ 0.75 ± 0.1 N AlCl₃ for the aluminium foil samples: a - (1), 6 - (2), B - (3), r - (4). The result received at the samples (3) and (4), preliminarily processed in the 1N NaOH solution for 5 minutes is designated with dash-and-dot line. Temperature: $75\pm0.5^{\circ}$ C. Sample working surface: S=36 sm²

тока на I–t-кривых в работе [8] не описано. Однако проведенные нами исследования конденсаторных алюминиевых фольг различных производителей показали, что два максимума на потенциостатических поляризационных кривых – это достаточно часто наблюдаемый экспериментальный факт, причем соотношение высот (h) этих двух максимумов тока может быть различным: $h_1=h_2$, $h_1>h_2$ или $h_1<h_2$. Удаление оксидной пленки в 1н NaOH на фольге (3) и (4) приводит к регистрации только одного максимума тока (рис. в, г, поляризационные кривые получены при потенциалах, соответственно, -784 мВ и -800 мВ, обозначены штрихпунктирной линией). Отличительной особенностью поляризационного поведения фольг с

> предварительной щелочной обработкой является также глубокая пассивация электродов, при этом время достижения состояния пассивности сокращается в 2–4 раза.

> Так как при туннельном травлении растворяется только «дно» туннеля, а стенки пассивны [5, 12], то ток травления одного туннеля постоянен в течение всего времени формирования туннеля. Следовательно, возрастание тока на хроноамперограммах связано с увеличением количества зарождаемых и растущих туннелей, а спад тока обусловлен пассивацией дна туннелей, достигших предельной длины [13].

> Согласно данным работы [14], поверхность алюминиевой фольги с микроскопической гетерогенностью в потенциостатических условиях поляризации неэквипотенциальна, и на ней формируются активные и пассивные участки. На алюминиевой фольге образование активных микроучастков, подверженных коррозии, связано с распределением микропримесей [15-22]. Характеристики первого максимума тока на I-tкривых (рисунок), по-видимому, связаны с особенностями распределения микропримесей в приповерхностных слоях фольги (табл. 2) и их влиянием на состояние оксидной пленки, полученной в результате рекристаллизационного отжига. При завершении туннельного питтингообразования проис

ходит снижение тока в области первого максимума. Одновременно с анодным растворением алюминия под воздействием кислой среды происходит процесс химического растворения пассивирующей оксидной пленки [12]. Благодаря кубической текстуре и послойному распределению примесей [15-22], полученным при рекристаллизационном отжиге, на гетерогенных участках фольги вновь возникает неэквипотенциальность поверхности, что приводит к повторному образованию активных и пассивных микрозон. В результате этого эффекта можно наблюдать повторное возрастание анодного тока (второй максимум на ХАГ), приводящее к появлению дополнительного количества туннельных питтингов (рис. в, г сплошная линия). Именно способность поверхности алюминия к одновременному созданию пассивных и активных микрозон позволяет на образцах с удаленной в щелочном растворе оксидной пленкой регистрировать всего один максимум тока. Фольга, обладающая более совершенной кубической текстурой и послойным распределением примесей, дает более продолжительный второй максимум тока на фольге с оксидной пленкой, сформированной при рекристаллизационном отжиге, и более широкий максимум тока на фольге, предобработанной в 1н NaOH.

Таблица 2 Распределение примесей в приповерхностных слоях образцов алюминиевых фольг (3) и (4)

 Table 2. Impurities allocation in the near-surface layers of the aluminium foil samples (3) and (4)

Время трав-	Содержание элемента, ат.%						
ления, мин	Mg	Al	Si	0	Cu		
Фольга (3)							
0	0,43	9,0	1,7	19,3	0,05		
5	1,79	19,1	3,2	45,0	0,00		
15	0,68	25,7	2,4	48,7	0,00		
30	1,83	69,4	6,1	5,5	0,00		
40	1,22	84,6	8,8	3,7	0,00		
		Фольга ((4)				
0	0	22,11	2,19	30,45	0,0		
1	0	46,70	1,27	47,50	0,0		
3	0	92,99	2,17	1,77	0,0		
10	0	96,62	2,19	0,0	0,0		
20	0	97.70	2.29	0.0	0.0		

Как правило, для каждой партии фольги, от рулона к рулону и по ширине рулона характерно изменение времени образования туннелей только в первом максимуме, что объясняется состоянием оксидной пленки на поверхности фольги. При наличии второго максимума, его характеристики остаются примерно одинаковыми, что говорит об однородности состава партии и одновременно проведенном рекристаллизационном отжиге. В условиях промышленного производства, где процесс травления осуществляется в динамике, т.е. при постоянно двигающейся через ванны травления фольге, целесообразно травление фольги в области первого максимума проводить в одной ванне, а травление в области второго максимума – в другой, то есть в две стадии (ступени). Это позволит: оптимизировать время процесса образования и роста туннелей первой ступени и оптимизировать (или изменить) состав электролита таким образом, чтобы повысить способность одних участков фольги к пассивации, других – к активному травлению второй ступени.

выводы

Изучение процесса солянокислого электрохимического травления алюминиевых фольг различных производителей с целью формирования питтингов туннельной структуры показало, что хроноамперограммы фольг с оксидной пленкой, полученной в результате рекристаллизационного отжига, пригодных к туннельному травлению, как правило, имеют два максимума тока с различным соотношением их высот. Установлено, что фольга, обладающая более совершенной кубической текстурой и послойным распределением примесей, дает более продолжительный второй максимум тока на фольге с оксидной пленкой, сформировавшейся при рекристаллизационном отжиге и более широкий максимум тока на фольге, предобработанной в 1н NaOH. При этом параметры первого максимума тока зависят от распределения микропримесей в поверхностном оксидном слое, параметры второго максимума тока - от распределения микропримесей в приповерхностных слоях алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

- Закгейм Л.Н. Электролитические конденсаторы. М-Л.: Госэнергоиздат. 1963. 284 с.;
 Zakgeiym L.N. Electrolytic capacitors. M-L.: Gosenergoizdat. 1963. 284 p. (in Russian).
- 2. Alwitt R., Uchi H., Beck T., Alkire R. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. N 1. P. 13-17.
- Dunn C.G., Bolon R.B., Alwan A.S., Stirling A.W. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. N 2. P. 381-390.
- Albella J.M., Hornillos A., Sanz J.M., Martinez–Duart J.M. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. N 12. P. 1947-1950.
- Jackson N.F. // Electrocomp. Science & Technology. 1975. V. 2. N 1. P. 33-44.
- 6. Отчет о НИР «Исследование структуры анодной алюминиевой фольги и анодных окисных пленок на алюминии для использования в работах по улучшению электрических параметров изделий». Петрозаводский ГУ им. О. В. Куусенена. М.: ВНТИЦ. 1982. Инв.№ 02828041506.; Research Report, "Investigation of the structure of anodic aluminum foil and anodic oxide films on aluminum for use

in improving the electrical parameters of products", Petrozavodsk State University O. Kuusenena. M. VNTIC. 1982. Inv. N 02828041506 (in Russian).

 ГОСТ 25905-83. Фольга алюминиевая для конденсаторов. Технические условия. М.: Изд-во стандартов. 1989. 25 с.;

GOST 25905-83. Aluminum foil for capacitors. Specifications. M.: Publishing standards. 1989. 25 p. (in Russian).

- 8. Feilhauer R., Sarkar H. DE Patent 37 17 158. 1989.
- Hebert K., Alkire R. // J.Electrochem.Soc. 1988. V. 135. N 11. P. 2146-2157.
- Виноградов Е.И., Румянцев Е.М., Белов Ю.А., Трифонова Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. Вып. 11. С. 84-88;
 Vinogradov E.I., Rumyantsev E.M., Belov Yu.A., Trifonova N.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1985. V. 28. N 11. P. 84-88 (in Russian).
- 11. Arora M.R. USA Patent N 4518471. 1985.
- 12. Baumgärtner M., Kaesche H. // Corros. Sci. 1989. V. 29. P. 363-378.
- 13. Ban Chao-lei, He Ye-dong. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009. V. 19. N 3. P. 601-605.
- Tak Y., Hebert R. // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. N 6. P. 1453-1459.

 Алюминиевые сплавы. Применение алюминиевых сплавов. Справочное руководство. М.: Металлургия. 1978. 364 с.;
 Aluminum alloys. The use of aluminum alloys. Reference

Adminiant anoys. The use of adminiant anoys. Reference Manual. М.: Metallurgy. 1978. 364 р. (in Russian).
16. Солнцев Ю.П. Металловедение и технология металлов.

- 10. Соннев ю.п. металловедение и технология металлов. М.: Металлургия. 1988. 415 с.; Solntsev Y.P. Metallography and metal technology. М.: Metallurgiya. 1988. 415 p. (in Russian).
- 17. Гуляев А.П. Металловедение: М.: Оборонгиз. 1963. 255 с.;

Gulyaev A.P. Metallography: M.: Oborongiz. 1963. 255 p. (in Russian).

- Zhang X., Liu J., Tang J., Li L., Chen M., Liu S., Zhu B. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. N 23. P.7300–7304.
- Thierry M., Kurt R. H. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. N 2. B101-B109.
- Wu X., Hebert K. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. N 1. P. 83-91.
- Song J.-bo, Mao W.-min, Yang H., Feng H.-ping // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2008. V. 18. N 5. P. 879-883.
- Arai K., Suzuki T., Atsumi T. // J. Electrochem. Soc. 1985.
 V. 132. N 7. P. 1667-1671.

УДК 691:546

А.С. Никонов, Ю.Т. Панов

ГАЗООБРАЗОВАТЕЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО СТЕКЛА ПОНИЖЕННОЙ ПЛОТНОСТИ

(Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых) e-mail: npotranspolimer@yandex.ru

В работе показано, что применение комбинированного газообразователя на основе карбоната кальция и нитрата натрия позволяет получить пеноматериал с плотностью около 80 кг/м³ с использованием отходов стекольной промышленности. Приведены свойства разработанного теплоизоляционного материала.

Ключевые слова: отходы стекольной промышленности, пеностекло, газообразователи, кинетика разложения, карбонат кальция, нитрат натрия

Значение промышленности строительных материалов в строительной индустрии и народном хозяйстве в масштабах нашей страны огромно – от уровня производства их всецело зависят темпы и качество строительных работ. Однако применение строительных материалов не ограничивается использованием их только в строительных целях. Без них не может существовать ни одна из областей техники. В последнее время все большее значение приобретают строительные материалы теплоизоляционного назначения.

На сегодняшний день к теплоизоляционным материалам предъявляют высокие требования: они должны соответствовать всем санитарногигиеническим нормам, быть экологически чистыми, обладать высокими теплоизоляционными свойствами, быть способными сохранять эти показатели постоянными на протяжении всего срока эксплуатации.

Строительная индустрия теплоизоляционных материалов весьма разнообразна, но ни один из них полностью не отвечает вышеперечисленным требованиям. Основными теплоизоляционными материалами, используемыми в строительстве, являются минеральная вата и пенополистирол, обладающие рядом существенных недостатков. Минеральная вата подвергается активному воздействию влаги, паров кислот, щелочей, органических соединений, содержащихся в воздухе, которые оказывают химическое воздействие на структуру, в результате чего происходит разрушение как связующего, так и самих волокон, что приводит к снижению теплофизических и прочностных характеристик и сокращению срока эксплуатации [2].

Беспрессовый пенополистирол плотностью 25-35 кг/м³, легко разрушается от механического воздействия, подвержен термической деструкции и распаду при высокой температуре, что приводит к полной деструкции материала за короткий период эксплуатации. Кроме того он горюч [1].

Перспективным направлением решения проблемы создания эффективной тепловой изоляции является разработка вспененных материалов на основе неорганических композиционных материалов, призванных существенно сократить энергозатраты.

Одним из таких материалов является пеностекло – высокопористый, неорганический, теплоизоляционный материал, получаемый спеканием тонкоизмельченного стекла в присутствии газообразователя и целевых добавок, представляющий собой вспененную стекломассу [3].

Благодаря своему составу, теплоизоляция из пеностекла обладает широким температурным диапазоном применения, высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами, является негорючим материалом, стойким к агрессивным средам, не дает усадки, легко подвергается механической обработке, склеиванию различными клеями и мастиками, хорошо сочетается с алюмосиликатными вяжущими (цементными, известково-цементными).

Применяемое в настоящее время пеностекло обычно черного или серо-черного цвета, обладает существенным недостатком, ограничивающим его применение в жилищном строительстве – наличие запаха сероводорода. Кроме того, минимальная плотность этого материала 200 кг/м³, что связано с использованием в процессе получения пеностекла газообразователя углеродного типа (сажа, кокс, антрацит).

Целью данной работы является разработка пористого теплоизоляционного материала с кажущейся плотностью до 80 кг/м³ с улучшенными эксплуатационными свойствами.

В работе использовался стеклобой отходов листового стекла, размолотого до удельной поверхности 5000-8000 см²/г и имеющего постоянный химический состав: SiO₂ - 71,25%; Al₂O₃ - 1,87%; Fe₂O₃ - 0,29%; CaO - 8,0%; MgO - 3,25%;

Na₂O - 15,64%, что способствует снижению объемов брака при производстве. Использование измельченного стеклобоя, наряду с вопросом тепловой изоляции, решает весьма актуальный вопрос утилизации постоянно растущих объемов отходов стекольной промышленности.

Коэффициент теплопроводности и газовыделения определялся на установке позволяющей нагреть испытуемый образец до 1000 °C по методике, описанной Воробьевым В.А. [4].





Fig. 1. The decomposition kinetics of NaNO₃(a) and CaCO₃(δ) at temperatures of 1 - 600 °C; 2 - 750 °C; 3 - 800 °C

Одним из основных условий получения качественного пеностекла с низкой кажущейся плотностью и теплопроводностью, при сохранении механической прочности, является управление процессом вспенивания, в частности, за счет замены традиционно используемых газообразователей путем изменения состава пенокомпозиции [5]. Предварительные эксперименты показали, что получение легкого пеноматериала возможно только в том случае, если выделение газа будет происходить в широком интервале температур (400– 800°С), что может быть реализовано только при использовании смеси газообразователей.

В качестве такого газообразователя в работе использовалась смесь газообразователей карбонатного типа (мел, мрамор, известняк) и солей азотной кислоты. На рис. 1 и 2 представлена кинетика разложения NaNO₃, CaCO₃ и их смеси.



Рис. 2. Кинетика разложения смеси NaNO₃, CaCO₃, при 750°С, при соотношении компонентов: NaNO₃:CaCO₃ = 1 -1:0,8; 2 - 1:0,6; 3 - 1:0,37; 4 - 1:0,2 Fig. 2. The decomposition kinetics of mixture of NaNO₃, CaCO₃ at 750 °C at a ratio of components NaNO₃:CaCO₃ = 1 - 1:0.8; 2 -1:0.6; 3 - 1:0.37; 4 - 1:0.2

Как видно из рисунков, при разложении отдельных компонентов процесс газовыделения происходит интенсивно во всем диапазоне исследуемых температур, в то же время разложение смеси газообразователей происходит более плавно.

Сравнение образцов, полученных с применением индивидуальных газообразователей и их смеси, показывает, что при использовании карбоната кальция в виде тонко измельченного мела, получается материал с плотностью в пределах более 400 - 500 кг/м³, а введение нитрата натрия позволило разработать материал с плотностью до 250 кг/м³. В то же время применение в качестве газообразователей смеси NaNO₃ и CaCO₃ позволило получить материал с плотностью менее 100 кг/м³, при сохранении равномерной мелкоячеистой структуры.



Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности пеностекла от количества газообразователя: 1 - CaCO₃, 2 – углерод, 3 – NaNO₃, 4 – NaNO₃:CaCO₃=1:0,37





Рис. 4. Зависимость кажущейся плотности пеностекла от массовой доли CaCO₃ в составе комплексного газообразователя Fig. 4. The dependence of the apparent density of the foam glass on the mass fraction of CaCO₃ as part of a blowing agent

По нашему мнению, применение комплексного газообразователя позволяет растянуть во времени процесс вспенивания, избегая таким образом, резкого процесса вспенивания при использовании однокомпонентного газообразователя.

На рис. З представлены зависимости кажущейся плотности пеностекла от количества газообразователей. Как видно из рисунка, смесь газообразователей, состоящая из NaNO₃+CaCO₃ позволяет получить материал с минимальной плотностью. При этом, как видно из рис. 4, минимальная плотность 90 кг/м³ наблюдается только в случае использования газообразующей смеси, содержащей 1 массовую часть NaNO₃ и 0,37 массовых части CaCO₃.

Разработанная вспенивающая композиция была использована для получения пеностекла периодическим способом в муфельной печи.

	Таблица
Свойства теплоизоляционных материа	лов
Table. Properties of heat-insulating mater	ials

Наименование пока- зателей	Разработанное	Производимое
Внешний вид	Ячеистый мате- риал белого цвета	Ячеистый мате- риал черного цвета
Плотность, кг/м ³	80 - 200	120-300
Прочность на сжа- тие, МПа	1-3	0,7-2
Коэффициент теп- лопроводности, Вт/(м·°С)	0,03 - 0,05	0,04 - 0,08
Водопоглощение за 24 часа, % объемные	4	3,2
Рабочий темпера- турный режим, °С	-240 до +600	-250 до +500
Морозостойкость, количество циклов	50	50

Кафедра полимерных материалов

Некоторые свойства разработанного материала в сравнении с производимым в настоящее время материалом в Европе представлены в таблице.

Таким образом, использование разработанной вспенивающей композиции позволяет получать материал по ряду параметров превосходящий известный. Разработанное пеностекло может использоваться в самых различных отраслях народного хозяйства и, в первую очередь, в строительной индустрии.

ЛИТЕРАТУРА

- Коканин С.В. Исследование долговечности теплоизоляционных материалов на основе пенополистирола. Дис. ... д.т.н. Иваново: ИГАСУ. 2011. 169 с.; Кокаnin S.V., Research of longevity of insulating materials based on polystyrene. Doctor dissertation on technical sciences. Ivanovo State University of Architecture and Civil Engineering. 2011. 169 p. (in Russian).
- Горлов Ю.П., Меркин А.П., Устенко А.А. Технология теплоизоляционных материалов. М.: Стройиздат. 1980. 399 с.;
 Самын М. В. Маскій А.В. Цахина А.А. Такиравани об самын А.В. Цахина А.А. Такиравани об
 - **Gorlov Yu.P., Merkin A.P., Ustenko A.A.,** Technology of insulation materials. M.: Stroyizdat. 1980. 399 p. (in Russian).
- Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. М.: Стройиздат. 1983. 431 с.; Pavlushkin N.M. Chemical technology of glass and ceramics. M.: Stroyizdat. 1983. 431 p. (in Russian).
- Воробьев В.А., Андрианов Р.А. Полимерные теплоизоляционные материалы. М.: Стройиздат. 1972. 312 с.; Vorobyov V.A., Andrianov R.A. Thermal insulation materials. M.: Stroyizdat. 1972. 312 p. (in Russian).
- Поликарпова Ю.С., Раскатова Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 78 – 81; Polikarpova Yu.S., Raskatova E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 4. P. 78-81 (in Russian).

О.Г. Волокитин*, В.И. Верещагин**

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

(*Томский государственный архитектурно-строительный университет, **Национальный исследовательский томский политехнический университет) e-mail: Volokitin_oleg@mail.ru, vver@tpu.ru

В статье рассматриваются основные физико-химические процессы при получении высокотемпературных силикатных расплавов, приведены результаты рентгеноструктурного и ИК-спектроскопического анализов. Проведен комплексный анализ силикатного сырья и продуктов его плавления, полученных с использованием плазменной технологии.

Ключевые слова: физико-химические процессы плавления силикатов, высокотемпературный расплав, электроплазменная технология

При плавлении силикатов происходят сложные физико-химические процессы, которые начинаются до плавления шихты и протекают за счет диффузии в твердой фазе, отдельные компоненты которой находятся в высокодисперсном состоянии и имеют большую поверхность соприкосновения. В процессе воздействия высококонцентрированных тепловых потоков, а также Омического нагрева, за счет электропроводности расплава, вследствие диффузионных процессов в расплаве происходит выравнивание химического состава, удаление пузырьков газа, расплав гомогенизируется.

В отличие от стекольных шихт, составленных из смеси компонентов, включая кварцевый песок, силикатсодержащие горные породы, каменноугольные золы, продукты сжигания горючих сланцев представляют собой системы, полученные в результате физико-химических процессов, прошедших при застывании и кристаллизации расплавленных силикатных масс, имеющих сложный состав, и не требуют смешивания с другими компонентами. Исследуемые сырьевые материалы содержат альбит NaAlSi₃O₈, анортит CaAl₂Si₂O₈, диопсид CaMgSi₂O₆ и др. Именно эти соединения при плавлении образуют расплав.

Плазменные технологии, используемые для получения высокотемпературных силикатных

расплавов, позволяют добиться стабильно высоких температур, обеспечивают переход исходных силикатных материалов в расплавленное состояние [1-2]. Степень химической однородности расплава зависит от температуры плавления сырья и времени выдержки в расплавленном состоянии. Чем выше температура расплава и больше время его выдержки, тем интенсивнее происходит разрушение силикатных соединений и приближение к структуре истинных растворов оксидов в расплаве. Разрушение зон дальнего порядка в расплаве приводит к большей его разупорядоченности. Однородности расплава можно добиться либо повышением температуры, либо увеличением времени выдержки в расплавленном состоянии.

Целью настоящей работы является исследование процессов, протекающих в плазмохимическом реакторе при получении высокотемпературных силикатных расплавов.

В качестве исходных материалов для получения расплавов использовались базальтовая порода месторождения Кемеровской области, продукты сжигания горючих сланцев провинции Далянь (Китай), и зола ТЭЦ г. Северск (Томская область), полученная после сжигания каменного угля. Химический состав указанных сырьевых материалов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Table 1. Chemical composition of initial raw materials before plasma heating							
Сырьевые мате-	Содержание оксидов, мас. %						
риалы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	П.П.П.	M _K
Базальт	50,40	16,17	7,24	8,98	3,37	13,84	5,39
Продукты сжига- ния сланцев	61,59	23,36	7,91	1,60	1,27	4,27	29,60
Зола ТЭЦ	51,16	35,07	3,62	8,33	0,91	0,91	9,33
$M_{\rm H} = M_{\rm H} = M_{\rm H} = M_{\rm H} = M_{\rm H} = (SiO_{\rm H} + \Lambda) (C_{\rm H} + M_{\rm H})$							

Химический состав исходных сырьевых материалов до плазменного нагрева *Table 1.* Chemical composition of initial raw materials before plasma heating

Примечание: M_K – модуль кислотности, $M_K = (SiO_2 + Al_2O_3)/(CaO + MgO)$ Note: M_K – acidity module, $M_K = (SiO_2 + Al_2O_3)/(CaO + MgO)$

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что все используемые сырьевые материалы содержат более 50 % SiO₂, который является основным стеклообразователем. Содержание Al₂O₃ находится в пределах от 16 до 35 мас. %. СаО и MgO от 3 до 9 мас. %. Модуль кислотности используемых техногенных отходов значительно выше модуля кислотности традиционного сырья для получения минерального волокна. Модуль кислотности - один из основных характеристик волокна. Высокий модуль кислотности положительно влияет на химическую и термическую стойкость волокна, то есть на его долговечность. С уменьшением модуля кислотности возрастает склонность к кристаллизации и долговечность уменьшается [3].

Анализ фазового состава исследуемых сырьевых материалов показал, что базальтовая порода – это многокомпонентная физико-химическая система, в которой преобладает оксид кремния. В больших количествах в ней содержатся оксиды алюминия, железа, кальция и магния. Высокое содержание в золе и продуктах сжигания горючих сланцев SiO₂, предопределяет их использование в качестве сырьевого материала при получении силикатных расплавов и производстве на их основе минеральных волокон. Золу после сгорания твердого топлива (каменный уголь) на тепловых электростанциях по содержанию CaO и SiO₂ относят к кислым золам. Минералогический состав исследуемых сырьевых материалов, оценен рентгеновским методом (рис. 1-3). Исследования показали, что в сырье в различном соотношении встречаются все основные минералы силикатов (пироксены, плагиоклазы и оливины).



раженными являются дифракционные максимумы кварца (d = 0,474; 0,367; 0,182 нм). Наряду с ними, исследования выявили наличие алюмосиликатных и соединений (d = 0,323; 0,296; 0,215 нм) и пироксенов (d = 0,253; 0,2015 нм) [4].

Силикаты, входящие в состав золы, представляют собой неорганические соединения, основной структурной единицей которых являются изолированные или связанные друг с другом кремнекислородные тетраэдрические группы. По современным представлениям, силикаты как химические соединения занимают промежуточное положение между основными солями кислот и сложными оксидами [5].

На рентгенограмме базальта (рис. 1, *a*) вы-







продукта плавления отходов горючих сланцев Fig. 3. X-ray patterns: a – products of slates burning; δ – melt product of waste of slate coals

Рентгенофазовый анализ золы показал (рис. 2, *a*), что главные отражения рентгеновской дифракции соответствуют межплоскостным расстояниям, характерным для кварца (d = 0,332; 0,302; 0,276 нм), алюмосиликатных анортитоподобных соединений (d = 0,294; 0,153; 0,232 нм), соединений пироксенового типа (d = 0,181; 0,159; 0,135; 0,422 нм).

Следующим объектом рентгеноструктурного анализа стали продукты после сжигания сланцев, являющиеся наиболее тугоплавкими из всех исследуемых материалов.

Наряду с основными фазами кварца (d = =0,515; 0,452; 0,381; 0,182 нм), характерными для всех материалов силикатной группы (рис. 3 a), присутствуют фазы алюмосиликатных соединений (d = 0,337; 0,281; 0,251 нм), а также волластонитоподобных соединений (d = 0,356; 0,229; 0,213 нм). Наличие большого количества различных силикатов в отходах горючих сланцев подтверждает данные о полиминеральности исследуемого сырья.

Следующим этапом исследований стал анализ сырьевых материалов в системе CaO– Al₂O₃–SiO₂. Для определения фигуративных точек был осуществлен перерасчет составов сырьевых смесей на трехкомпонентную систему с использованием переводных коэффициентов [6]. Результаты перерасчета представлены в табл. 2.

Соотношение оксидов в исходных материалах после перерасчета на трехкомпонентную систему CaO-Al₂O₃-SiO₂

Таблииа 2

Table 2. Ratio of oxid	es in initial	materials afte	r recal-
culation on three-con	iponent Ca	O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	system

Материал	Химический состав сырья, мас. %			
1	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
Базальт	16,26	25,18	58,56	
Зола	9,8	37,9	52,3	
Продукты				
сжигания	3,58	30,82	65,6	
сланцев				

На основе данных химического состава сырья с учетом пересчета на трехкомпонентную систему, были найдены фигуративные точки рис. 4, которые расположены в элементарных треугольниках $S - CAS_2 - A_3S_2$ и $S - CAS_2 - CS$.



Рис. 4. Химические составы сырьевых материалов на диаграмме состояния CaO–Al₂O₃–SiO₂: *1* – базальт; *2* – зола; *3* – продукты сжигания сланцев

Fig. 4. Chemical compositions of raw materials on the state diagram of CaO–Al₂O₃–SiO₂: *I* – basalt; *2* – ashes; *3* – products of slate coals burning

Зола после сжигания каменных углей и продукты плавления горючих сланцев находятся в поле кристаллизации муллита и располагаются в элементарном треугольнике S – CAS₂ – A₃S₂. Начало плавления указанных материалов соответствует температуре 1345 °C. Полностью зола расплавится при температуре 1650 °C, а продукты

сжигания горючих сланцев – при 1700 °С. Базальт находится в поле кристаллизации анортита, в элементарном треугольнике S – $CAS_2 - CS$. Начало плавления – 1170 °С. Полный расплав при 1370 °С. При этом количество первичной жидкой фазы для базальта соответствует 36%; для золы – 45%; для продуктов сжигания сланцев – 47% (рис. 5).



Рис. 5. Зависимость содержания жидкой фазы в сырьевых материалах от температуры: 1 – базальт; 2 – зола; 3 – продукты сжигания сланцев



Анализ полученных кривых плавкости позволяет предположить, что сложность плавления исследуемых материалов возрастает в ряду базальт – продукты сжигания горючих сланцев – зола, что подтверждается экспериментальными исследованиями. Это обусловлено повышенным содержанием Al₂O₃ в составе золы и продуктах сжигания сланцев, который, в том числе, и повышает температуру плавления этих материалов до

1600-1700 °С. Чем выше текучесть расплава, тем меньше необходимо времени для его образования. Согласно [6], высокое содержание Al₂O₃ приводит к появлению жидкой фазы уже при 1350 °C, причем, чем выше содержание Al₂O₃, тем более увеличивается содержание жидкой фазы с увеличением температуры. Зола и продукты сжигания сланцев характеризуются относительно большим количеством первичного расплава (45-47 %): у продуктов сжигания сланцев - за счет высокого содержания Fe₂O₃ и низкого содержания CaO, а в золе - наоборот. Интервал плавления для золы и продуктов сжигания сланцев составляет 300-350 °C, а для базальта – 200 °С. Для исследуемых отходов в интервале температур от 1350 °C до 1700 °C область формирования химически однородного расплава, пригодного для выработки минеральных волокон и др. строительных материалов.

После проведения экспериментов по получению высокотемпературных силикатных расплавов с помощью энергии низкотемпературной плазмы [1, 7], с целью выяснения внутри- и межмолекулярных взаимодействий, образования различных химических связей, был проведен ИКспектроскопический анализ для предварительно измельченных сырьевых материалов и продуктов их плавления (рис. 6, 7). ИК спектры снимались на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 фирмы Thermo Nicolet.



Рис. 6. ИК спектры поглощения исходного сырья: 1 - продукты сжигания горючих сланцев; 2 - базальт; 3 - зола ТЭЦ Fig. 6. IR absorption spectra of raw materials: 1 - products of slate coals burning; 2 - basalt; 3 – ashes


Рис. 7. ИК спектры поглощения алюмосиликатных стекол полученных из: *1* – золы ТЭЦ; *2* – продуктов сжигания горючих сланцев; *3* – базальта

Fig. 7. IR absorption spectra of alumo-silicate glasses from: $I = ashes; 2 = products of slate coals burning;$:: <i>3 –</i> basalt
---	----------------------

Таблица З

	Волновое число, см ⁻¹								
Полосы	База	альт	Продукты слан	сжигания нцев	Зола				
поглощения	Исходный	Продукт плавления	Исходный	Продукт плавления	Исходный	Продукт плавления			
Al-O-Al	437,9	474,1	466,1	454,9	451,0	455,2			
Al-O-Al	541,7	_	529,3	—	552,4	—			
Al-O-Al	582,4	-	588,9	_	-	-			
Si-O-Si	632,3	-	645,6	_	690,1	713,5			
Si-O-Si	731,1	737,0	726,4	724,9	735,5	784,7			
Si-O-Si	773,6	-	776,0	_	776,8	-			
Si-O-Si	_	-	—	_	794,4	-			
Al-O-Al	_	995,2	877,4	_	877,2	928,8			
Al-O-Al	999,7	-	1029,5	1004,0	1042,8	1052			
Si-O-Si	1102,9	_	—	1158,4	—	1156,7			
Si-O-Si	1452,8	_	1453,6	1540,4	1418,6	_			
Si-O-Si	1642,9	_	1622,2	_	1651,0	-			
Si-O-Si	_	_	1799,5	_	—	_			
Al-O-Al	2643,7	2636,3	2636,3	2640,4	2625,6	2635,0			
Al-O-Al	_	_	2852,1	2713,4	—	3177,6			
Al-O-Al	_	3643,8	-	3503,5	_	_			
Al-O-Al	_	3739,4	-	3737,3	_	3736,2			
Al-O-Al	_	3888,5	_	3796,1	_	3888,6			

Основные полосы поглощения ИК спектров *Table 3.* Main bands of absorption of IR spectra

Анализ табл. 3 показал, что основные дискретные полосы поглощения относятся к деформационным колебаниям связи Si-O-Si, к колебаниям кремнекислородных тетраэдров, а также к колебаниям связи Al-O-Al, для различных форм Al₂O₃ находящихся в различных полиморфных модификациях.

По характеру связей (табл. 3) исследуемые материалы следует отнести к алюмосиликатным стеклам с разной степенью упорядоченности по-

лимерной каркасной сетки. Полосы поглощения относятся к деформационным колебаниям связи Si-O-Si, колебаниям кремнекислородного тетраэдра. Наиболее упорядоченными являются материалы, полученные из золы ТЭЦ, так как максимум полосы поглощения для валентного колебания связи 1052,1 см⁻¹ наиболее приближен к аналогичному максимуму полосы поглощения для кварцевого стекла, представляющего собой наиболее упорядоченную полимерную структуру.

Комплексный анализ полученных спектров сырьевых материалов и продуктов их плавления показал, что исходные материалы неоднородны, т.к. они являются многокомпонентными физико-химическими системами, включающими в себя различные оксиды, что подтверждается минералогическим анализом, а продукты плавления характеризуются однородностью и упорядоченностью, т.е. процесс плавления сырьевых материалов обеспечивает полную гомогенизацию расплава.

На основании полученных результатов можно сделать вывод об однородности структуры продуктов плавления и расплавов, из которых эти продукты были получены.

Работа частично поддержана грантом Президента РФ МК-2330.2013.8

ЛИТЕРАТУРА

1. Скрипникова Н.К., Никифоров А.А., Волокитин О.Г. // Стекло и керамика. 2008. № 11. С. 14-16;

Кафедра прикладной механики и материаловедения

Skripnikova N.K., Nikiforov A.A., Volokitin O.G. // Steklo i keramika. 2008. N 11. P. 14-16 (in Russian).

- Абияка А.Н., Верещагин В.И., Казьмина О.В., Мухортова А.В., Поплетнева Ю.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 72-75;
 Abiyaka A.N., Vereschagin V.Y., Kazmina O.V., Mukhortova A.V., Popletneva Y.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 12. P. 72-75 (in Russian).
- Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. М.: Теплоэнергетик. 2002. 416 с.;
 Dzhigiris D.D., Makhova M.F. Bases of production of basalte fibres and goods. М.: Teploenergetik. 2002. 416 p. (in
- Russian).
 Куколев Г.В. Химия кремния и физхимия силикатов. М.: Промстройиздат. 1954. С. 464;
 - **Kukolev G.V.** Chemistry of silicon and physical chemistry of silicates. M.: Promstroiyizdat. 1954. P. 464 (in Russian).
- Горшков В.С., Савельев В.Г., Федотов Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высш. шк. 1988. 400 с.; Gorshkov V.S., Savelev V.G., Fedotov N.F. Physical chemistry of silicates and other refractory compounds. M.:
- mistry of silicates and other refractory compounds. М.: Vyssh. shkola. 1988. 400 p. (in Russian).
 6. Физическая химия силикатов. Под ред. Пащенко А.А.,
- Бобкова Н.М. М.: Высш. школа. 1986. 368 с.; Physical chemistry of silicates. Ed. Pashchenko A.A., Bobkova N.M. M.: Vyssh. Shkola. 1986. 368 p. (in Russian).
- Волокитин О.Г., Гайслер Е.В., Никифоров А.А., Скрипникова Н.К. Пат. РФ. № 2355651;
 Volokitin O.G., Gaiysler E.V., Nikiforov A.A., Skripnikova N.K. RF Patent N 2355651. (in Russian).

Г.Л. Пашков*, С.В. Сайкова**, М.В. Пантелеева*, Е.В. Линок*, Р.Д. Иванцов***, А.М. Жижаев*

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА ФЕРРИТ-ГРАНАТА И ИЗУЧЕНИЕ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА НА ЕГО ОСНОВЕ

(*Институт химии и химической технологии СО РАН, **Сибирский федеральный университет, ***Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН) e-mail: pashkov@icct.ru, ssai@mail.ru, vp414@mail.ru, vitaelen@gmail.com, ird@iph.krasn.ru

Предложен способ получения нанопорошка железо-иттриевого граната методом поэтапного осаждения гидроксидов иттрия и железа (III) из хлоридных растворов сильноосновным анионитом AB-17-8 в OH -форме с последующим прокаливанием прекурсора при 700 °C. Продукты исследовали методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье спектроскопии, электронной микроскопии, а также изучили магнитооптическое поведение нанокомпозита на основе этого порошка.

Ключевые слова: железо-иттриевый гранат, анионит, синтез

Благодаря удачному сочетанию магнитных, электрических и оптических свойств железоиттриевый гранат (ЖИГ) $Y_3Fe_5O_{12}$ является важным материалом для различных областей микроволновой техники и магнитооптики [1-4], находит широкое применение в качестве активных элементов твердотельных лазеров, циркуляторов, резонаторов, в устройствах магнитной памяти [5-6]. Структура ЖИГ представляет собой трехмерный каркас из чередующихся тетраэдров FeO₄ и октаэдров FeO₆, соединенных общими вершинами, а крупные ионы Y^{3+} расположены в додекаэдрических пустотах кислородной решетки [7].

В последние годы резко возрос интерес к синтезу и исследованию наночастиц граната как номинально чистого [3], так и содержащего различные добавки [4]. Гибридные материалы, содержащие наночастицы гранатов, диспергированные в пластичных матрицах таких, как, например, эпоксидные смолы, чрезвычайно удобны для магнитооптических приложений [8-11]. Основными методами получения наночастиц Y₃Fe₅O₁₂ являются твердофазный синтез из исходных оксидов, золь - гель процесс и химическое соосаждение. Так, например, авторы [2] сообщают, что получили чистую фазу ЖИГ после обжига при 1300°С предварительно смешанных в планетарной мельнице в течение 5 часов исходных порошков Y₂O₃ и Fe₂O₃. В работе [12], чтобы получить чистую фазу ЖИГ, соответствующие оксиды также подвергались смешиванию в среде этилового спирта и обжигу при 1300°С, причем в две ступени. Общее время обработки в планетарной мельнице составило 2 ч, а обжига – 8 ч. Из приведенных примеров видно, что для реализации твердофазного синтеза требуются высокие температуры обжига и длительное смешивание исходных порошков.

К главным недостаткам золь – гель метода следует отнести длительность проведения синтеза, так как в основе происходящих процессов лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю). Так, в работах [13, 14] гель, полученный смешиванием нитратов иттрия и железа (III) с лимонной кислотой, интенсивно перемешивали в течение месяца, высушивали, измельчали, а затем спекали при 800°С на протяжении 3 ч. В результате чего была получена чистая фаза Y₃Fe₅O₁₂.

Метод химического осаждения в последние годы привлекает к себе всё большее внимание. Он дает возможность получения однородных смесей, не нуждающихся в тщательном помоле и перемешивании. Этот метод довольно прост и не требует дорогостоящей аппаратуры, а также позволяет снизить температуру термообработки, однако, полученные осадки при этом, как правило, загрязнены ионами осадителя. Например, в работе [2] совместным осаждением нитратов иттрия и железа раствором аммиака при рН 10.4 с последующим прокаливанием при температуре 1200 °С в течение 2 часов был получен Y₃Fe₅O₁₂ с незначительными примесями YFeO₃. А в работе [15] в результате соосаждения раствором аммиака после обжига при 750°С получена чистая фаза ЖИГ.

Как известно, многие магнитные параметры ферритов являются структурно-чувствительными. Кроме того, для получения материала с хорошо воспроизводимыми свойствами необходимо достижение однородности химического, фазового состава, а также морфологического строения синтезированных продуктов. С этой точки зрения остается актуальной проблема разработки нового подхода, который позволил бы избежать вышеперечисленных недостатков известных на сегодняшний день методов.

В данной работе мы предлагаем метод синтеза Y₃Fe₅O₁₂, заключающийся в осаждении иттрия и железа(III) из хлоридных растворов с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8(ОН) и последующем прокаливании полученных продуктов (прекурсоров). Как показали наши исследования [16-19], анионит служит не только источником ионов-осадителя (ОН-), но и выполняет важную роль фактора, позволяющего проводить синтез в контролируемых условиях, в частности, при постоянном значении рН среды. В этом случае удается получить продукт, не содержащий примесей исходных реагентов, и, следовательно, избежать многократных операций промывки и очистки осадка. Процесс анионообменного осаждения иттрия и железа можно описать следующим уравнением:

 $24ROH + 3YCl_3 + 5FeCl_3 \rightarrow 24RCl + 3Y(OH)_3 \downarrow + 5Fe(OH)_3 \downarrow,$

где ROH, RCl – анионит AB-17-8 в OH- и Cl-формах соответственно.

Целью данной работы является синтез нанопорошка Y₃Fe₅O₁₂ с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8 в ОН-форме, изучение состава, строения, морфологии и магнитных свойств продукта, а также изготовление нанокомпозита на основе этого порошка и изучение его магнитооптических свойств. В качестве изучаемого магнитооптического эффекта выбран магнитный круговой дихроизм (МКД), который заключается в различии оптического поглощения электромагнитных волн, поляризованных по правому и левому кругу по отношению к направлению намагниченности образца. Этот эффект наиболее удобен для извлечения информации о координации магнитных ионов, структуре возбужденных уровней и магнитооптической активности вещества в различных областях спектра. Он характеризуется значительно большей чувствительностью и разрешающей способностью по сравнению с обычной оптической спектроскопией.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ

К 18.75 мл 0.24 М раствора YCl₃ добавляли полуторный молярный избыток анионита при комнатной температуре в течение часа при постоянном перемешивании на шейкере, затем в систему добавляли 31.25 мл 0,24 М раствора FeCl₃ и перемешивали смесь в течение 15 мин. Молярное соотношение Y:Fe=3:5. Затем анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0.25 мм. Для отделения осадка проводили фильтрование на воронке Бюхнера под вакуумом. Полученный осадок (прекурсор) высушивали при 100 °C в сушильном шкафу.

С целью идентификации продуктов синтеза использовали рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-3, CuK $_{\alpha}$ – излучение), а также ИК-Фурье спектроскопию (ИК-Фурье спектрометр Vector 22 фирмы Bruker). Образцы для последней прессовались в виде дисков со спектрально чистым КВr. Навески вещества и матрицы были постоянными, каждый спектр получался в результате 100 сканирований в интервале 450-4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Микрофотографии получали на растровом электронном микроскопе Hitachi S-5500 при ускоряющем напряжении 30 кВ. Для измерения МКД проводился дополнительный размол и рассев порошка (фракция 0,08 мм). Нанопорошок вмешивался в прозрачный жидкий полидиметилсилоксан в невысокой концентрации (~0.5-1.5 масс.%). Смесь помещалась между двумя кварцевыми пластинками и затвердевала на воздухе. Таким образом были получены плоскопараллельные образцы, прозрачные в видимой области спектра.

При измерении МКД была использована модуляция состояния поляризации световой волны: от правой круговой до левой круговой поляризации, подробно описанная в [20]. Измерения МКД были проведены в спектральном интервале 350-600 нм в магнитном поле 0.35 Т при температурах 293 и 93 К. Точность измерения МКД составляла 10⁻⁴, магнитного поля - ±10 Э, температуры - ±1 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и структура продукта анионообменного синтеза. Для получения ферритграната с воспроизводимыми свойствами необходимо обеспечить в продукте осаждения стехиометрическое соотношение катионов Y:Fe=3:5, то есть добиться их полного осаждения. Для достижения желаемого результата требуется жесткий контроль реакционных условий. Дополнительные трудности, прежде всего, связаны с различными значениями растворимости гидроксидов иттрия и железа (III). Рассчитанное нами значение pH, соответствующее началу осаждения иттрия при использованной для синтеза концентрации 0.24 М, равно 6.9, а в ходе синтеза достигается рН 7.5; в то же время для железа – около 2, т.е. железо осаждается легче и полнее иттрия. Ранее [21] нами

было установлено, что время, необходимое для полного осаждения ионов иттрия при использовании анионита AB-17-8(OH), составляет 60 мин, тогда как для железа – 15 мин. Таким образом, в данной работе проводилось поэтапное осаждение гидроксидов этих металлов: сначала в течение часа в контакт с анионитом приводится раствор соли иттрия до практически полного его осаждения, а затем в систему добавляется раствор соли железа (III) и процесс ведут еще 15 мин.

На рис. 1а (кр. 2) представлен ИК спектр исходного прекурсора, полученного анионообменным синтезом, в котором не наблюдается никаких полос. После его обжига при 700°С появляются полосы поглощения (п.п.), характерные для структуры граната (рис. 1а, кр. 1): п.п. 564 см⁻¹ соответствует колебаниям v₃(Fe-O) тетраэдрически координированного железа; п.п. 597 см⁻¹ – колебаниям v₂(Fe-O) октаэдрически координированного железа; п.п. 657 см⁻¹ – колебаниям v₁(Y-O) додекаэдрически координированного иттрия [22].



Рис. 1. а – ИК спектры прекурсора (1) и продукта его обжига при 700 °С (2); б - рентгеновские спектры материалов, полученных при различных температурах прокаливания

Fig. 1. a - IR spectra of precursor (1) and product of its calcinination at 700 °C (2); δ - X-ray patterns of calcined products По данным РФА продуктов обжига прекурсора, полученного анионообменным синтезом (рис. 1б), образование фазы ЖИГ начинается уже при 600°С, однако при этой температуре в продукте еще присутствуют Fe₂O₃, FeYO₃ и Y₂O₃. После прокаливания при 700°С на рентгенограммах остаются только дифракционные максимумы кубической фазы граната [23], причем дальнейшее увеличение температуры не приводит к изменениям в рентгенограммах образцов. Этот результат согласуется с появлением в ИК спектре пиков, соответствующих структуре граната, и подтверждает, что температура 700°С является оптимальной для синтеза чистого ЖИГ в данной работе.



Рис. 2. а - Микрофотография частиц полученного граната; б - спектральные зависимости МКД при температурах 93 К (1) и 295 К (2) для композитного образца, содержащего порошок Y₃Fe₃O₁₂, прокаленный при 700 °C

Fig. 2. a - Electron micrograph of obtained garnet ; 6 - magnetic circular dichroism spectra at temperatures of 93 K (1) and 295 K (2) for composite sample containing Y₃Fe₅O₁₂ powder annealed under 700 °C

Известно, что температура прокаливания является одним из основных факторов, влияющих на образование фазы граната, и стоит отметить, что в нашем случае она ниже, чем в схожих работах по синтезу ЖИГ химическим осаждением [2, 12]. Это должно быть связано с тем, что формирование ЖИГ из гидроксидов протекает гораздо легче и при более низкой температуре вследствие их большей химической активности, чем при использовании в качестве прекурсоров оксидных систем. Кроме того, полнота взаимодействия сильно зависит от степени смешения исходных фаз, поэтому химическое осаждение катионов намного предпочтительнее механического перемешивания гидроксидов.

Результаты растровой электронной микроскопии образца граната, полученного при 700°С (рис. 2а), свидетельствуют об агломерации его частиц. Видны крупные, порядка 200 нм, глобулы, состоящие из более мелких (около 50 нм) частиц сферической формы.

Спектральные зависимости МКД. На рис. 26 приведены спектры МКД образца, содержащего нанопорошок, полученный при 700°С. В приведенном спектральном интервале наиболее характерными особенностями спектров являются два положительных максимума в области 440 нм и 480 нм и отрицательный в области 430 нм. Указанные положения и знаки максимумов в целом хорошо согласуются с особенностями МКД для Y₃Fe₅O₁₂, представленными в классической работе [24]. При понижении температуры МКД возрастает по абсолютной величине, максимумы смещаются в коротковолновую область спектра, более детально проявляется их структура, в частности, наблюдается расщепление максимума в области 440 нм (рис. 2б, кр. 1). Природа магнитооптических эффектов в ферритах-гранатах до сих пор остается предметом дискуссий. Большинство авторов придерживаются подхода, предложенного в [24]. Авторы этой работы наблюдали несимметричный максимум МКД при 440 нм, который они связали с двумя близко лежащими d-d переходами в ионе Fe (III) (электронная конфигурация 3d⁵), занимающих октаэдрические позиции: ${}^{6}A_{1g}({}^{6}S) \rightarrow {}^{4}E_{g}, {}^{4}A_{1g}({}^{4}G)$ и ${}^{6}A_{1g}({}^{6}S) \rightarrow {}^{4}T_{1g}({}^{4}D)$. Более слабый максимум МКД при 480 нм они связали с переходом ${}^{6}A_{1}({}^{6}S) \rightarrow {}^{4}E, {}^{4}A_{1}({}^{4}G)$ в ионе Fe (III) в тетраэдрических позициях. Интенсивность и поляризационные свойства таких переходов чрезвычайно чувствительны даже к небольшим искажениям кристаллической структуры и отклонению состава от стехиометрии, так как d-d переходы в $3d^{5}$ ионах запрещены и по четности и по спину, и любые искажения могут частично снимать эти запреты и приводить к возрастанию интенсивности отдельных полос. Кроме того, нарушение симметрии кристаллического поля может приводить к сдвигу длины волны электронного перехода в части ионов, что проявится, в частности, в расщеплении соответствующих полос МКД и изменении соотношения амплитуд максимумов. Учитывая вышеизложенные обстоятельства, можно предположить, что расщепление полосы МКД в области 440 нм, наблюдаемое при понижении температуры, связано с увеличением расщепления полос ${}^{6}A_{1g}({}^{6}S) \rightarrow {}^{4}E_{g}$, ${}^{4}A_{1g}({}^{4}G)$ и ${}^{6}A_{1g}({}^{6}S) \rightarrow {}^{4}T_{1g}({}^{4}D)$ вследствие искажения локальной симметрии позиций Fe (III).

Таким образом, магнитооптические характеристики синтезированных нанопорошков соответствуют характеристикам массивного ферритаграната. Возможные искажения локальной симметрии в наночастицах не влияют существенно на величину и спектральное распределение эффекта МКД. Оценка величины МКД в максимумах с учетом концентрации наночастиц в образце дает порядок величины, совпадающий с данными для массивного монокристалла Y₃Fe₅O₁₂ [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе получили $Y_3Fe_5O_{12}$ методом поэтапного осаждения гидроксидов иттрия и железа (III) из хлоридных растворов сильноосновным анионитом AB–17-8 в OH- форме с последующим прокаливанием прекурсора при 700°С. По данным РЭМ, субмикронные (порядка 200 нм) глобулы продукта состоят из более мелких (около 50 нм) частиц сферической формы. Анализ результатов измерений МКД демонстрирует их соответствие литературным данным для массивных монокристаллов этого феррита.

Простота, быстрота и отсутствие затрат на сложное реакционное оборудование делают предложенный метод синтеза нанопорошка Y₃Fe₅O₁₂ удобным и легко воспроизводимым в обычных лабораторных условиях. Кроме того, использование анионообменного способа позволяет получить чистый продукт с воспроизводимыми физикохимическими свойствами. Синтезированные порошки могут рассматриваться как технологически удобные и недорогие исходные компоненты для разработки миниатюрных магнитооптических устройств.

Работа поддержана РФФИ, грант 11-02-00972, авторы благодарны И.С. Эдельман за полезные дискуссии. В работе использованы приборы Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

 Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П., Ганьшина Е.А., Лошкарева Н.Н., Телегин А.В., Лобачевская Н.И., Гавико В.С., Пилюгин В.П // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. N 9. С. 1729-1734; Gizhevskiy B.A., Sukhorukov Yu.P., Ganshina E.A., Loshkareva N.N., Telegin A.V., Lobachevskaya N.I., Gaviko V.S., Pilyugin V.P. // Physics of the Solid State. 2009. V. 51. N 9. P. 1729-1734. (in Russian).

- Ristic M., Nowik I., Popovic S., Felner I., Music S. // Materials letters. 2003. N 57. P. 2584-2590.
- Ortega D., Garcia R., Marin R., Barrera-Solano C., Blanco E., Dominguez M., Ramirez-Del-Solar M. // Nanotechnology. 2008. V. 19. N 47. P. 475706.
- Lee J.W., Oha J.H., Lee J.C., Choi S.C. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2004. V. 272–276. P. 2230–2232.
- 5. Yu H., Zeng L., Lu C., Zhang W., Xu G. // Materials Characterization. 2011. N 62. P. 378-381.
- Guo X.Z., Ravi B.G. // Ceramics International. 2006. N 32. P. 61–66.
- Смоленский Г.А., Леманов В.В. Ферриты и их техническое применение. Л.: Наука.1975. 219 с.;
 Smolenskiy G.A., Lemanov V.V. Ferrites and its technical application. L.: Nauka. 1975. 219 p. (in Russian).
- Hirano T., Yoshida K., Yamazaki Y., Namikawa T., Kishi M. // IEEE Transactions on Magnetics. 1997. V. 33. N.5. P. 3277-3279.
- Kim T.Y., Hirano T., Kitamoto Y., Hasegawa T., Koinuma H., Yamazaki Y. // IEEE Transactions on Magnetics. 2002. V. 38. N 5. P. 3240-3242.
- Lee J.W., Oh J.H., Lee J.C., Choi S.C. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2004. V. 272-276. P. 2230-2232.
- 11. Jeon Y.H., Oh J.H., Ko T.G. // Solid State Phenomena. 2007. V. 124 126. P. 883-886.
- Булатова А.Н., Смирнов В.В. // Физика и химия обработки материалов. 2008. № 5. С. 61-64;
 Bulatova A.N., Smirnov V.V. // Phyzika i khimiya obrabotki materialov. 2008. N 5. Р. 61-64. (in Russian).
- Yahya N. Masound R., Koziol K., Dunin Borkowski R. // Journal of nanoscience and nanotechnology. 2011. V. 11. N 3. P. 2652-2656.
- Vaqueiro P., Crosnier-Lopez M.P., Lopez-Quintela M.A. // Journal of Solid State Chemistry. 1996. V. 126. N 2. P. 161-168.
- Wei Z., Cuijing C., Rongjin J. // Materials Chemistry and Physics. 2011. N 125. P.646-651.
- Пашков Г.Л., Николаева Р.Б., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. N 1. С. 57-60;

Кафедра физической и неорганической химии

Pashkov G.L., Nikolaeva R.B., Saiykova S.V., Panteleeva M.V. // Khimiya v interesakh ustoiychivogo razvitiya. 2001. V. 9. N 1. P. 57-60. (in Russian).

- Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Пашков Г.Л., Николаева Р.Б. // ЖПХ. 2002. Т. 75. N 11. С. 1823-1826;
 Saiykova S.V., Panteleeva M.V., Pashkov G.L., Nikolaeva R.B. // Zhurnal prikladnoiy khimii. 2002. V. 75. N 11. P. 1823-1826 (in Russian).
- Фабинский П.В., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Николаева Р.Б., Пашков Г.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 8. С. 73-77;
 Fabinskiy P.V., Saiykova S.V., Panteleeva M.V., Nikolaeva R.B., Pashkov G.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 8. P. 73-77 (in Russian).
- Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. // Журнал СФУ. Серия: Химия. 2009. Т. 2. № 2. С. 150-155;
 Saikova S.V., Pashkov G.L., Panteleyeva M.V. // Zhurnal SFU. Ser. Khimiya. 2009. V. 2. N 2. P. 150-155 (in Russian).
- Эдельман И.С., Петров Д.А., Иванцов Р.Д., Жарков С.М., Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Степанов А.Л. // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. Вып. 6 (12). С. 1191-1202;
 Edelman I.S., Petrov D.A., Ivantsov P.D., Zharkov S.M.,

Khaiybullin R.I., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Stepanov A.L. // ZhETF 2011. V. 140. N 6 (12). C. 1191-1202 (in Russian).

21. Линок Е.В., Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В, Бондаренко Г.Н., Евсевская Н.П. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. VI Ставеровские чтения: Труды научно-технической конференции с международным участием. / Под ред. А.И. Лямкина, В.Е. Редькина Красноярск: Сиб. федер. ун-т. 2012. С. 78-79; Linok E.V., Pashkov G.L., Saiykova S.V., Panteleeva M.V., Bondarenko G.N., Evseevskaya N.P. // Proceedings

M.V., Bondarenko G.N., Evseevskaya N.P. // Proceedings of Conference Ultra dispersive powders, nano strutures, materials: synthesis, properties, application. Krasnoyarsk: SFU. 2012. P. 78-79. (in Russian).

- 22. Modi K.B., Vora R.P., Chhantbar M.C., Joshi H.H. // Journal of materials science. 2004. N 39. P. 2187-2189.
- 23. Powder Diffraction File. JCPDS 71 2150.
- 24. Scott G.B., Lacklison D.E., Ralph H.I., Page J.L. // Phys. Rev. B (Solid State). 1975. V. 12. N 7. P. 2562-2571.

А.А. Меркин, Д.О. Корпатенков, А.А. Комаров, О.В. Лефедова

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОБЕНЗОЛОВ

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

Изучено влияние модификации скелетного никеля титаном и молибденом на его каталитическую активность в реакциях гидрогенизации замещенных нитробензолов. Проанализировано влияние состава среды на кинетику гидрогенизации.

Ключевые слова: нитробензол, 2-нитроанизол, 4-нитроанилин, жидкофазный гетерогенный катализ, растворитель, скелетный никель, модификация катализатора

Значимость ароматических аминов в синтезе широкого спектра органических красителей и полупродуктов трудно переоценить, поэтому разработка научных основ современных технологий производства замещенных аминобензолов представляет собой важную и актуальную задачу, как с научной, так и прикладной точки зрения. В настоящее время процессы каталитического восстановления нитросоединений практически вытеснили все остальные методы получения ароматических аминов в крупнотоннажных производствах и ряде производств тонкого органического синтеза [1, 2].

Традиционно, в качестве сред в реакциях гидрогенизации нитробензолов на гетерогенных катализаторах используют алифатические спирты и продукты реакции – соответствующие амины, а также их водные растворы [2]. Для увеличения степени превращений гидрируемых соединений, селективности реакций по отношению к аминам и снижения расходных норм по катализатору используют его модифицированные аналоги или вводят в растворитель различные добавки [3,4].

Цель работы заключалась в изучении кинетики гидрогенизации замещенных нитробензолов в водно-органических средах на скелетных никелевых катализаторах различного состава.

В качестве объектов исследования были выбраны нитробензол (НБ), 2-нитроанизол (2НАН), 4-нитроанилин (4НА), в качестве растворителей – метанол, 2-пропанол, водные и спиртовые растворы соответствующих аминов – продуктов реакции, в качестве катализаторов – скелетный никель и его аналоги, модифицированные титаном или молибденом. Изучено влияние температуры, количества катализатора, состава водно-органического растворителя, а также добавок гидроксида натрия в водные растворы 2-пропанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование кинетики реакций гидрогенизации НБ, 2НАН и 4НА проводили в реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода по методике [5]. В ходе кинетического исследования измеряли объем поглощенного водорода, а также отбирали пробы жидкой фазы для количественного определения продуктов реакции с использованием тонкослойной и газожидкостной хроматографии. В качестве кинетической характеристики реакций использовали значения наблюдаемых скоростей реакций r_{H2}⁰, отвечающие нулевому порядку по гидрируемому соединению. Статистическая обработка полученных результатов показала, что погрешности в определении скоростей не превышали 10 %. Активные образцы катализаторов получали обработкой соответствующих никель-алюминиевых сплавов концентрированным раствором гидроксида натрия по известной методике [6].

На рис. 1 приведены зависимости, иллюстрирующие изменения концентраций 2НАН и 2анизидина (2АНЗ), а также количество водорода, поглощенного из газовой фазы в ходе реакции. Как следует из материального баланса, при гидрогенизации 2НАН на скелетном никеле в 2пропаноле накопления промежуточных продуктов реакции в объеме раствора не происходит. Аналогичная картина наблюдается и при гидрогенизации 4НА и НБ. Однако во всех случаях отмечается расхождение в количествах образовавшегося амина и водорода, фиксируемого из газовой фазы. В табл. 1 приведены значения, отвечающие максимальной разнице указанных величин – Δ_{max} , а также количество водорода, соответствующее стехиометрии и реально поглощенное в ходе процесса.



Рис. 1. Зависимости количеств 2НАН (1), 2АНЗ (3) и H_2 (2), поглощенного в реакции, от времени процесса на скелетном никеле в 2-пропаноле при T=303 K, q_{kar} =1.25 г, R_{kar} =5 мкм, g_R =9±0.2 ммоль

Fig.1. Dependencies of amount of 2-nitroanizole (1), 2-anizidine (3) and H₂ (2) absorbed in reaction on a time on skeletal nickel in 2-propanol: T = 303 K, q_{kat} = 1.25 g, R_{kat} = 5 µm, g_R =9 ± 0.2 mmol

Таблица 1

Количество водорода, принимающего участие при гидрогенизации (НБ), 2НАН и 4НА на скелетном никеле в 2-пропаноле при 303 К, $g_{kar} = 1.25$ г, $R_{kar} = 4.5$ мкм, $g_R = 3 \pm 0.05$ ммоль *Table 1*. Amount of hydrogen partisipating in reaction

of nitrobenzene, 2-nitroanizole and 4-nitroaniline hydrogenation on skeletal nickel in 2-propanol: $g_{kat} = 1.25$ g, R...=4.5 µm, $g_p = 3 + 0.05$ mmol

$g_{K_{Kat}}$ - 4.5 µm, g_{R} - 5 ± 0.05 mmol							
	Δ _{max} , ммоль	Количество водорода,					
Исходное соединение		поглощенного в реакции,					
		ММОЛЬ					
		по	по				
		стехиометрии	завершении				
Нитробензол	2.0 ± 0.2	9.0 ± 0.1	8.1 ± 0.1				
2-нитроанизол	1.1 ± 0.1	9.0 ± 0.1	8.9 ± 0.1				
4-нитроанилин	0.6 ± 0.1	9.1 ± 0.1	9.0 ± 0.1				

Как следует из данных табл. 1, 2НАН и 4НА в пределах погрешности измерений взаимодействуют с водородом в стехиометрических соотношениях, в то время как количество водорода, поглощенное при гидрогенизации НБ, заметно меньше. Максимальные расхождения экспериментальных и расчетных значений в количестве амина, образовавшегося при гидрогенизации 2НАН и 4НА, лежат в пределах (0.6÷1.1) ммоль, что не превышает максимального содержания адсорбированного водорода на 1 г скелетного никеля в спиртах и его водных растворах [7]. Участие адсорбированного водорода в реакциях гидрогенизации на примере фенилгидроксиламина, азобензола и азоксибензола экспериментально доказано

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2013 том 56 вып. 8

и теоретически обосновано авторами работ [8, 9].

Для НБ величина Δ_{max} отвечает 2 ммоль водорода, поэтому можно полагать, что восстановление происходит и за счет химических взаимодействий с компонентами катализатора, сопровождающееся необратимым окислением активных центров поверхности [10]. Об этом свидетельствует то, что количество поглощенного водорода по завершении восстановления НБ на 10 % ниже, чем по стехиометрии реакции.

В табл. 2 приведены данные, иллюстрирующие изменение активности катализатора в реакциях гидрогенизации НБ, 2НАН и 4НА при его повторном использовании при 303 К. Действительно для НБ наблюдаемая скорость реакции гидрогенизации снижается на 30 %, а для 2НАН и 4НА остается практически постоянной величиной в пределах погрешности измерений.

Таблица 2

Изменение активности скелетного никеля в реакциях гидрогенизации НБ, 2НАН и 4НА в 2-пропаноле, $g_{kat} = 1.25$ г, $R_{kat} = 4.5$ мкм, $g_R = 3.2 \pm 0.1$ ммоль

Table 2. Change in an activity of skeletal nickel in a reaction of hydrogenation of nitrobenzene, 2-

nitroanizole and 4-nitroanilin in 2-propanol: $g_{kat} = 1.25$ g, R...=4.5 µm, $g_{p} = 3.2 \pm 0.1$ mmol

r_{kar} r_{s} μ r_{s} μ r_{s} μ r_{s}								
	Скорость реакции, $r_{H_2}^{0}$, см ³ /мин							
Гидрируемое	1	2	3					
соединение	использование	использование	использование					
	катализатора	катализатора	катализатора					
нитробензол	115 ± 10	100 ± 10	80 ± 6					
2-нитроанизол	60 ± 5	58 ± 5	56 ± 5					
4-нитроанилин	55 ± 5	53 ± 5	53 ± 4					



Рис. 2. Зависимость наблюдаемой скорости реакции гидрогенизации 4HA на скелетном (1) и промотированных Ti (1) и Mo (2) никелевых катализаторах от концентрации ПФДА в воде при T=323 K, q_{кат}=1 г, R_{кат}=5 мкм

Fig. 2. Dependens of observed reaction rate of hydrogenations of 4-nitroanoline on skeletal (1) and promotes by Ti (1) and Mo (2) catalysts on concentration of phenylenediamine in water: T=323 K, q_{kar} =1.25 r, R_{kar} =5 µm

Ранее нами экспериментально доказано, что гидрогенизация замещенных нитро- и нитрозобензолов может сопровождаться уменьшением металлической поверхности скелетного никеля [11].

На рис. 2 приведены зависимости изменения наблюдаемой скорости реакции гидрогенизации 4НА в воде от концентрации 1,4-фенилендиамина (ПФДА) для скелетного никеля и промотированных Ті или Мо скелетных никелевых катализаторов. В табл. З приведены данные, иллюстрирующие процесс гидрогенизации НБ и 4НА при 343 К в различных условиях, в частности, указано содержание 2-пропанола x_2 и амина $x_{амина}$ в составе растворителя, наблюдаемая скорость реакции $r_{H_2}^{0}$, удельное количество прогидрированного вещества q, выход амина $q_{амина}$, отмечено наличие или отсутствие промежуточных продуктов реакции, фиксируемых методом тонкослойной хроматографии.

Таблица 3

Эффективность использования катализатора при гидрогенизации НБ и 4НА в водно-органических ср	едах
Table 3. Effficiency of using the skeletal nickel at hydrogenation of nitrobenzene, 4-nitroaniline in water-orga	anic
•	

solvents							
Гидрируемое	Раство	ритель	Наличие промежу-	$r_{\rm H_2}^{0}$,	a/	a 0/	
соединение	х₂, масс. %	х _{амина} , масс. %	точных продуктов	см ³ /мин	$q, 1/1_{Ni}$	Ч _{амина} , 70	
	20	0	+++	240	4	80	
Гидрируемое соединение нитробензол 4-нитроанилин	40	0	+	160	8	85	
	80	0	Следы	145	18	90	
	80	30	Отсутствуют	—	40	95	
	0	0	++	270	30	85	
	10	0	+	235	50	92	
	30	0	Следы	240	100	96	
	80	0	Отсутствуют	150	100	98	
1	100	0	Отсутствуют	160	100	98	
4-нитроанилин	0	2	Следы	200	100	93	
	0	16	Отсутствуют	120	100	98	
	0	55	Отсутствуют	110	180	99.7	
	0.01 M	NaOH	+++	350	30	90	
	1.0 M	NaOH	++++	30	5	30	

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из данных, приведенных на рис.2 и в табл.3, использование в качестве растворителя водных растворов спирта или продукта реакции - амина способствует увеличению выхода целевого продукта и количества переработанного нитросоединения без заметной потери первоначальной активности катализатора. Переход от водно-органических сред к концентрированным водно-щелочным растворам способствует резкому снижению выхода амина за счет образования продуктов неполного восстановления нитрогруппы, в частности, азоксибензола, существенно снижается количество переработанного НБ и 4НА за счет потери активности катализатора и уменьшения степени конверсии исходного соединения. Определенный интерес могут представлять растворители с низкой концентрацией гидроксида натрия, так как при гидрогенизации 4НА наблюдаемая скорость реакции увеличивается на 25 %, а выход ПФДА – на 5 % по сравнению с водой при таком же количестве переработанного нитросоединения.

Сравнение каталитической активности и селективности скелетного никеля с его промоти-

рованными аналогами свидетельствует о том, что последние характеризуются большей стабильностью работы. Количество переработанного нитросоединения на 1 г промотированного катализатора в среднем увеличивается на 15 % по сравнению с непромотированным образцом. Согласно данным, приведенным на рис.3, катализатор, промотированный Мо, уступает скелетному никелю по скорости реакции, которая уменьшается практически в 2 раза, независимо от концентрации ПФДА в воде. Таким образом, в качестве оптимальных сред для проведения реакций гидрогенизации рассмотренных нитробензолов можно рекомендовать водные или спиртоводные растворы соответствующих аминов, в качестве катализаторов - скелетный никель и скелетный никелевый катализатор, промотированный титаном.

ЛИТЕРАТУРА

- Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига. 2004. 456 с.;
 Krylov O.V. Heterogeneous catalysis. М.: Akademkniga.
- 2004. 456 р. (in Russian).
 2. Козлов Л.И., Збарский В.Л., Ильин Л.С., Меркин А.А. // Катализатор и каталитические процессы. 2005. № 3. С. 18-21;

Kozlov L.I., Zbarskiy V.L., Ilyin L.S., Merkin A.A. // Catalyst and catalytic processes. 2005. N 3. P. 18-21 (in Russian).

 Хориути Дз., Мияхара К. Основы предвидения каталитического действия. Труды. II Межд. Конгр. по катализу. М.: Наука. 1970. Т. 2. С. 442-452; Horiuchi Dz., Miyahara K. Basic prediction of catalytic

actions. II International Congress on catalysis. Science. 1970. V. 2. P. 442-452 (in Russian).
4. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В. // ЖФХ.

- 2001. T. 75. № 9. C. 1573-1578; Lefedova O.V., Gostikin V.P., Ulitin M.V. // Zhurn. Phys. Khimii. 2001. V. 75. N 9. P. 1573-1578 (in Russian).
- Лефедова О.В., Улитин М.В., Барбов А.В. // Журн. Российск. химич. общества им. Д.И. Менделеева. 2006. Т. L. № 3. С. 123-131

Lefedova O.V., Ulitin M.V., Barbov A.V. // D.I. Mendeleev's Russian Journal of the chemical Society. 2006. T. L. N 3. P. 123-131 (in Russian).

 Нищенкова Л.Г., Тимофеева В.Ф., Гостикин В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. Вып. 12. С. 1497–1501;

Nishchenkova L.G., Timofeeva V.F., Gostikin V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1980. V. 23. N 12. P. 1497-1501 (in Russian).

- Барбов А.В., Улитин М.В., Лукин М.В. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново. 2005. С. 147-172;
 Barbov A.V., Ulitin M.V., Lukin M.V. Thermodynamics problems of surface phenomena and adsorption. Ivanovo. 2005. P. 147-172 (in Russian).
- Буданов М.А., Лефедова О.В., Улитин М.В., Нгуен Тхи Тху Ха // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 11. С. 2085–2088; Budanov М.А., Lefedova O.V., Ulitin М.V., Nguyen Thi Thu Ha // Zhurn. Phys. Khimii. 2010. V. 84. N 11. P. 2085-2088 (in Russian).
- Нгуен Тхи Тху Ха, Меркин А.А., Лефедова О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 51-55; Nguyen Thi Thu Ha, Merkin A.A., Lefedova O.V. // Izv.

Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 51-55 (in Russian).
10. Лефедова О.В., Прохорова С.Н. / Сб. : Вопросы кине-

- тики и катализа. Иваново. 1985. С. 61-65; Lefedova O.V., Prokhorov S.N. / Coll.: Problems of Kinetics and Catalysis. Ivanovo. 1985. P. 61-65 (in Russian).
- Немцева М.П., Лефедова О.В., Зуенко М.А., Антина Л.А. // ЖФХ. 2004. Т. 78, № 9. С. 1571-1575; Nemtseva M.P., Lefedova O.V., Zuenko M.A., Antina L.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 2004. V. 78. N 9. P. 1571-1575 (in Russian).

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

УДК 678.746.222-136.22-134.622.2'049

А.А. Алексеев*, А.В. Лобанов*, В.С. Осипчик**, А.Ф. Жуков**, А.А. Алексеев (мл.)*

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ИНДУСТРИАЛЬНЫМ МАСЛОМ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СТИРОЛА

(*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, **Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) e-mail: nirhtu-pppm@mail.ru; vosip@muctr.edu.ru

Изучено влияние добавок индустриального масла марки И-40А на основные свойства полистирол-стат-сополи(бутадиен/стирол/1,2-бутадиен)-полистирола марки "СтироТЭП-7", содержащего 70 % связанного стирола. Технологические особенности смешения исходных компонентов, текучесть, кривые растяжения, условная прочность при изгибе и твердость получаемых при этом материалов формируются в порядке, определяемом молекулярной пластификацией полимеров. Определен предел совместимости между исходными компонентами, составивший 25 г масла/75 г "СтироТЭП-70".

Ключевые слова: бутадиен-стирольные блок-сополимеры, СтироТЭП-70, пластификация, индустриальное масло

ВВЕДЕНИЕ

Блок-сополимеры стирола и бутадиена с высоким содержанием связанного стирола (более 50 %) не занимают ведущих позиций в мировом объеме производства сополимеров данного типа и являются, в частности, объектом производства компаний [1, 2].

Высокостирольные бутадиен-стирольные полимеры компании BASF–The Chemical Compaпу, содержащие около 75 % связанного стирола, выпускаются под брендом «Styrolux» (Styrolux 656С, 684D, 693D, 3G55, 3G46, HS70 и 3G33) [1]. Блок-сополимеры (БСПЛ) позиционируются как альтернатива известным прозрачным полимерам и сополимерам в ценовой нише между полиметилметакрилатом (сверху) и полиэтилентерефталатом (снизу), весьма полезны для модификации полистирола при сохранении достаточной прозрачности получаемых изделий. Высокостирольные БСПЛ отечественного производства выпускаются с 2009 г. под брендом «СтироТЭП» (СтироТЭП-65 и СтироТЭП-70) [2] и ориентированы на частичную замену продуктов «Styrolux» на российском рынке.

Новый продукт на рынке, и особенно отечественного производства, всегда вызывает интерес в плане возможного его использования для решения тех или иных задач. Проведенные нами натурные испытания показали возможность отнесения СтироТЭП-70 к группе сверхударопрочных полистиролов, перерабатываемых экструзией и литьем под давлением. Однако в производстве крупногабаритных литьевых изделий с относительно малой толщиной (до 1 мм) могут возникнуть технологические сложности, связанные с недостаточно высокой текучестью и термостойкостью продукта.

Известным способом повышения текучести полимеров является их пластификация [3]. В плане возможного совместного решения технических и экономических вопросов, представляло интерес использование по целевому назначению минеральных масел [4] и, в частности, дешевого индустриального масла И-40А [5, 6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе использовали крошкообразный БСПЛ марки "СтироТЭП-70" с максимальным размером частиц неправильной формы до 6 мм. Согласно данным ИК спектроскопии, химическая природа объекта исследования трактуется нами как полистирол-*стат*-сополи(бутадиен/стирол/1,2-бутадиен)-полистирол общей формулы: $-[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n-{[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_m - [-CH_2-CH(C_6H_5)-]_k-[-CH_2-CH(-CH=CH_2)-]_l} - [-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n- с умеренной молекулярной$ $массой (<math>M_n = 63130$).

В качестве пластификатора использовали индустриальное масло марки И-40А с кинематической вязкостью 44 сСт (при 50°С), молекулярной массой по Крегу 290, содержащее по объему 80% парафиновых и 20% ароматических углеводородов [5].

Смеси компонентов общей массой 1 кг получали в смесителе СМ-10л при 60-70 °С и частоте вращения ротора 450 об/мин. Масло дозировали сверху с расходом 10 г/мин. Общее время смешения составляло (t_{I} + 5) мин, где t_{I} – время дозирования масла. Смеси выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч и далее подвергали нагреву в термошкафу (70°С, 2 ч).

Показатель текучести расплава (ПТР) пластифицированного СтироТЭП-70 определяли по ГОСТ 11645-73 (Ø 2,1 мм, 21,2 H, 170°С, 5 мин).

Материалы перерабатывали литьем под давлением на термопластавтомате марки ДХ-3224 при температуре зоны дозирования 190°С, давлении 90 МПа и времени впрыска 1,5 с. За один впрыск формовали стандартные лопатку № 2 по ГОСТ 11262-80 и брусок *L-B-H* около 128-12,7-3,2 мм.

Лопатки испытывали на растяжение по ГОСТ 11262-80 при скорости нагружения 50 мм/мин на машине ZE-400 с записью кривых растяжения на компьютере. Относительное удлинение определяли по изменению расстояния между зажимами. Поскольку технические возможности машины ограничены удлинением 500 %, фиксировали напряжение при достижении этого удлинения. На брусках определяли условную прочность при изгибе (очу), как напряжение при достижении величины прогиба 6 мм при скорости нагружения 10 мм/мин (расстояние между опорами 40 мм), и ударную вязкость по Шарпи без надреза (аш) в рамках общих требований ГОСТ 4648-71 и ГОСТ 4647-80. Твердость по Шору А (Ш-А) определяли с использованием широкой части лопаток, время нагружения составляло 10 с (ГОСТ 263-76).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Визуальные наблюдения за процессом смешения исходных компонентов показали, что СтироТЭП-70 достаточно эффективно поглощает масло И-40А в количестве до 20% по массе. Так, время диффузии 200 г жидкого компонента внутрь 800 г частиц БСПЛ, определяемое «на ощупь», составляет не более 25 мин, что свидетельствует о достаточно высоком термодинамическом сродстве между данными веществами. При уменьшении содержания масла время смешения уменьшается так, как это имеет место при скорости поглощения масла 10 г/мин. При получении материала, содержащего 30% масла, 35 минут времени смешения исходных компонентов явно недостаточно (на частицах ощущается «жирный» налет). Результаты последних двух опытов предварительно указывают на предел совместимости масла с БСПЛ около 30:70 по массе. Выдержка полученных материалов при комнатной температуре в течение суток и последующая их термообработка в сушильном шкафу с целью ускорения возможно незавершенного процесса диффузии молекул компонентов масла внутрь частиц БСПЛ не изменила первого представления о количественной совместимости объектов исследования.

Введение индустриального масла в состав СтироТЭП-70 способствует повышению его текучести (рис. 1). При этом на зависимости ПТР «СтироТЭП-70» от содержания масла явно усматриваются две области: до и после 20% масла, что указывает на различный механизм формирования данного технологического показателя.



Рис. 1. Зависимость показателя текучести расплава Стиро-ТЭП-70 от содержания масла И-40A Fig. 1. Dependence of melt flow index of StyroTEP-70 on I-40A oil content

Относительно спокойное повышение текучести БСПЛ в первой области характерно для полимеров при их молекулярной пластификации [3]. С учетом химической природы полимерных цепей СтироТЭП-70 и компонентов И-40А, можно предположить более или менее равномерное распределение по его объему молекул ароматической составляющей индустриального масла. Парафиновые компоненты масла И40А должны располагаться вблизи полибутадиеновых фрагментов статистических бутадиен-стирольных блоков сополимера.

Заметное повышение текучести Стиро-ТЭП-70 при введении в его состав более 20% масла отражает, на наш взгляд, известную взаимосвязь текучести расплавов пластифицированных полимеров со степенью термодинамического сродства и соотношением между исходными компонентами одновременно [3]. Действительно, общая доля полибутадиеновых фрагментов в составе СтироТЭП-70 относительно невелика (30% по массе) и, более того, они «разбавлены» объемными полистирольными фрагментами с малым термодинамическим сродством к парафиновым углеводородам. Все это должно негативно сказаться на возможности распределения данных углеводородов на молекулярном уровне вблизи статистических участков полимерных цепей БСПЛ при достижении определенного соотношения между исходными компонентами. Молекулы парафиновых углеводородов, лишенные возможности участвовать в межмолекулярном взаимодействии с полибутадиеновыми фрагментами, вытесняются полистирольными блоками в области с пониженной плотностью упаковки макромолекул, коими являются, на наш взгляд, совокупности статистических участков их полимерных цепей, и формируют собственные жидкие микрофазы в расплавленном полимере. От расплава с такой морфологией следует ожидать повышенной текучести вследствие снижения трения между его надмолекулярными образованиями. Нельзя исключить и возможности миграции жидких микрофаз низкомолекулярных парафиновых углеводородов к стенкам формующего инструмента, что также должно способствовать повышению текучести. В силу указанных причин ПТР материала, содержащего 30% масла И40А, оказался настолько высок, что зафиксировать его значение в выбранных условиях эксперимента не представилось возможным. Достаточно высокую текучесть данный материал показал при снижении температуры расплава до 150°С (ПТР = 24 г/10 мин). В целом, характер изменения текучести СтироТЭП-70 от содержания индустриального масла указывает на предельное содержание последнего в получаемых при этом материалах около 20% по массе.

Все полученные крошкообразные материалы переработаны в стандартные образцы литьем под давлением. Достаточная сыпучесть материалов обеспечила их бесперебойную доставку из бункера к шнеку машины. Видимо, неправильная форма частиц материала, содержащего даже 30% масла, не вызвала ожидаемых проблем при движении материала в зоне загрузки шнека. Наряду с этим, отмечен и негативный момент, связанный с уменьшением скорости охлаждения получаемых достаточно прозрачных изделий по мере повышения степени пластификации исходного Стиро-ТЭП-70. Применительно к конструкции используемой литьевой формы, это проявилось в пропорциональном увеличении времени цикла литья (*t*): t = 90 + 0.7C, где C – содержание масла, %.

Бруски, полученные литьем под давлением, использовали для оценки степени совместимости СтироТЭП-70 с маслом И-40А по методу «пятна» [7]. Четкие и слабые пятна выделившегося масла зафиксированы на кальке для материалов, содержащих, соответственно, 30 и 25% масла, что определяет предел совместимости в системе масло:БСПЛ = 25:75 (по массе).

Испытания стандартных лопаток на растяжение показали, что для исходного СтироТЭП-70 присущ ярко выраженный вынужденный высокоэластический механизм разрушения (рис. 2) без формирования «шейки», характерный для ударопрочных полистиролов. Однако, в отличие от последних, разрушающее напряжение при разрыве, по-видимому, больше предела текучести при растяжении (зафиксировано только напряжение 12,6 МПа, отвечающее удлинению 500%). Почти на порядок больше и относительное удлинение при разрыве. Такое поведение материалов при растяжении представляется нам вполне логичным на фоне их морфологической структуры. Действительно, дискретная и частично сшитая эластичная фаза в ударопрочных полистиролах взаимодействует с полимерной матрицей только посредством относительно коротких привитых цепей (ПС или САН), что затрудняет вообще проявление больших вынужденных деформаций и формирование ориентированных структур при растяжении. Конформационные возможности в системе из индивидуальных несшитых макромомолекул Стиро-ТЭП, даже при «разбавлении» их эластичных блоков жесткими полистирольными фрагментами, более широкие, что предполагает возможность реализации и больших вынужденных деформаций. Конкретно это проявляется не только в соответствующих значениях относительного удлинения при растяжении, но и в восходящей кривой деформирования образующихся при этом ориентированных структур.





Введение в состав СтироТЭП-70 индустриального масла И-40А не изменяет общего характера кривой «напряжение – удлинение», но снижает его предел текучести при растяжении и напряжение, отвечающее относительному удлинению 500% (рис. 3). Замедление интенсивности снижения данных показателей, наблюдаемое при содержании масла более 20%, может быть связано с частичным выделением масла из растягиваемого образца вследствие вынужденного уменьшения при этом его свободного объема.



Рис. 3. Зависимость предела текучести при растяжении (1) СтироТЭП-70 и напряжения, отвечающего удлинению 500 % (2), от содержания масла И-40A Fig. 1. Dependence of the tensile vield strength (1) of StyroTEP-

70 and strenght corresponding to 500% of elongation (2) on the I-40A oil content

Отмеченная особенность в интенсивности снижения прочностных показателей при растяжении полученных материалов не дублируется при их испытаниях на статический изгиб. Более того, при содержании масла 20-30% наблюдается обратная картина - ускорение темпов снижения условной прочности при изгибе (рис. 4). Такое кажущееся, на наш взгляд, противоречие обусловлено различными возможностями выдавливания избытка масла из БСПЛ в процессе его испытания: время деформирования стандартных лопаток до достижения удлинения 500% составляет 10 минут, а время деформирования стандартных брусков до величины прогиба 6 мм – 0,6 минуты. Более медленное уменьшение свободного объема в первом случае в меньшей степени сказывается и на вполне возможном разрушении материала при обратной диффузии масла на поверхность испытываемого образца.

Пластифицированный (маслонаполненный) СтироТЭП-70 характеризуется высокой ударопрочностью и малой зависимостью твердости от содержания введенного целевого компонента (таблица), что указывает на преимущественное распределение всех компонентов индустриального масла в области полибутадиеновых фрагментов его полимерных цепей.



Рис. 4. Зависимость условной прочности при изгибе Стиро-ТЭП-70 от содержания масла И-40А. Fig. 4. Dependence of conditional bending strength of StyroTEP-

70 on I-40A oil content

Таблица 1 Влияние содержания масла И-40А на свойства СтироТЭП-70

Table. 1. The influence of I-40A oil content on properties of StyroTEP-70

Покозотони	Содержание масла, мас. %							
Показатель	0	5	10 20		25	30		
<i>а</i> _Ш , кДж/м ²	>90	>90	>90	>90	>90	>90		
Ш-А, ед.	95	92	88	82	78	70		

Таким образом, на примере индустриального масла И-40А и полистирол-*стат*-сополи-(бутадиен/стирол/1,2-бутадиен)-полистирола, содержащего 70 % связанного стирола, показана возможность применения масел данного типа в качестве молекулярных пластификаторов высокостирольных БСПЛ стирола и бутадиена. При этом все компоненты масла располагаются преимущественно вблизи полибутадиеновых фрагментов его полимерных цепей. Предел совместимости между исходными компонентами составляет 25% по маслу И-40А. Исследования в области пластификации индустриальными маслами высокостирольных БСПЛ типа СБС проведены впервые.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. http://www.basf.ru
- 2. http://www.niisk.vrn.ru
- Симонов-Емельянов И.Д. Пластификация пластмасс. Основы технологии переработки пластмасс. / Под ред. В.Н. Кулезнева, В.К. Гусева. М.: Химия. 2004. 600 с.; Simonov-Emelyanov I.d. Plasticization of plastics. Plastics processing technology. / Ed. V.N. Kuleznev, V.K. Gusev. M.: Khimiya. 2004. 600 p. (in Russian).
- Термоэластопласты. / Под ред. В.В. Моисеева. М.: Химия. 1985. 184 с.; Thermoelastoplastics. / Ed. V.V. Moiseev. M: Khimiya.
- 1985. 184 р. (in Russian).
 Алексеев А.А., Петухова Т.В., Осипчик В.С., Кириченко Э.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 99-102; Alekseev А.А., Petukhova T.V., Osipchik V.S., Kinishonko, F.A. // Law Yursh, Usbaha, Zanda Vilian

Kirichenko E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 6. Р. 99-102 (in Russian).
6. Алексеев А.А., Петухова Т.В., Осипчик В.С. // Пласт.

- массы. 2011. № 1. С. 52-55; Alekseev A.A., Petukhova T.V., Osipchik V.S. // Plast. massy. 2011. N 1. P. 52-55 (in Russian).
- Овчинников Ю.В., Стесиков В.П., Ступень П.П. // Высокомолек. соед. 1973. Серия Б. Т. 15. С. 278-282;
 Ovchinnikov Yu.V., Stesikov V.P., Stupen P.P. // Vysokomolek. Soed. B. 1973. V. 15. P. 278-282 (in Russian).

Кафедра производства и переработки полимерных материалов

Е.В. Меленчук, О.В. Козлова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ-МОДИФИКАТОРОВ ПРИ КОЛОРИРОВАНИИ ПАРААРАМИДНЫХ ТКАНЕЙ

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: ovk-56@mail.ru

В работе представлены результаты крашения трудноокрашиваемых тканей из параарамидных волокон в присутствии полимеров-модификаторов. Показано, что при использовании минеральных пигментов и специально подобранных полимеров и наполнителей можно добиться прочного и интенсивного окрашивания синтетических текстильных материалов.

Ключевые слова: параарамидные ткани, пленкообразующие полимеры, пигменты, минеральные добавки

К настоящему времени появился ряд отечественных разработок по производству (пара)арамидных волокон, нитей и тканей. Появление волокна нового поколения с уникальными свойствами негорючести открывает широкие возможности для создания материалов и одежды с комплексом защитных свойств (от огня, высокой температуры, теплового излучения и других воздействий) и в полной мере отвечающих требованиям охраны и безопасности объектов, оборудования, а также целой категории рабочих и служащих.

Однако, в силу специфических свойств арамидных волокон: неоднородности структуры, наличия естественной цветности, а, следовательно, и трудности колорирования, использование таких волокон представляется возможным только в узкой сфере [1-5]. Модифицирование волокон – один из наиболее простых и перспективных путей, который позволяет получать их с широкой гаммой заданных функциональных свойств.

Одним из методов химической модификации текстильных волокон и материалов является обработка их полимерами-модификаторами различной природы [6-10]. Применение метода поверхностной модификации дает возможность решить проблему колорирования трудноокрашиваемых материалов из синтетических волокон, в том числе и из арамидных.

Целью работы явилась разработка технологии интенсивного и прочного окрашивания тканей из параарамидного волокна пигментами с использованием отечественных полимеров в качестве модификаторов.

В работе использованы параарамидные ткани арт. РУ-165, арт. 910, арт. 60Л/30, арт. 6кт/30, а также ткань ООО «Арамид» с поверхностной плотностью от 180 до 336 г/м². В качестве полимеров-модификаторов выбраны отечественные и импортные пленкообразующие препараты акриловой, полиуретановой природы [10-17].

Крашение пигментами с применением отечественных полимеров различной химической природы показало, что при колорировании параарамида пигментом черным наибольшей интенсивностью обладают образцы, окрашенные в присутствии стиролакриловых связующих – Рузина-33 и Рузина-14и и гибридного акрилполиуретанового полимера – аквапола А-12 (рис. 1).



Рис. 1. Влияние природы связующих на интенсивность окрасок параарамидной ткани при колорировании черным пигментом. Связующие: 1 – Рузин 14-и, 2 – А-10, 3 – А-11,

4 – А-12, 5 – Рузин-33, 6 – С-391

Fig. 1. Influence of binders nature on the intensity of colors (k/s) of para-aramid fabric under dyeing with black pigment. Binders are 1 - Ruzin-14-u, 2 - A-10, 3 - A-11, 4 - A-12, 5 - Ruzin-33, 6 - C-391

Одним из требований к арамидным тканям, предназначенным для специального использования (например, для одежды работников МЧС), является устойчивость к выгоранию окрасок в местах контакта с высокими температурами и открытым пламенем. Все опробованные синтетические пигменты: бирюзовый, синий и др. после пламени горелки выгорают до зеленой окраски, т.е. до цвета ткани, тогда, как черный пигмент, являющийся минеральным сажевым пигментом, нивелирует окраску выгоревшего пятна. И чем интенсивнее черный цвет окрашенного полотна, тем менее заметна разница в цвете ткани и пятна.

Кроме того, при крашении ткани в присутствии полимеров большое значение имеет такой негативный показатель, как вытирание окраски при трении по поверхности ткани твердым предметом. Это выражается в ослаблении окраски в местах трения и образовании белесых полос. Установлено (рис. 2), что при введении в пигментную композицию на основе полимеров таких минеральных добавок, как диатомит или каолин при некотором ослаблении интенсивности окраски заметно улучшается прочность ее к вытиранию.



Рис. 2. Влияние минеральных добавок в красильную композицию на основе Рузина 14-и: 1- без добавок, 2-каолин, 3диатомит, 4- маршалит, 5-каолиновая паста, 6- доломит Fig. 2. Influence of mineral additions to a dye composition on the base of Ruzin-14-u: 1- no mineral additions, 2- kaolin, 3- bergmeal, 4- marshalite, 5- kaolin paste, 6- dolomite

Известно, что такие тонкодисперсные, слоистые, химически инертные материалы, какими являются каолины, используются для улучшения тиксотропных свойств красок, текучести, выравнивающих свойств, гладкости пленок, прочности и их атмосферостойкости. Наличие плоской структуры у каолина придает пленкообразующим красящим системам такие свойства, как яркость, равномерное распределение пигментов, хорошую кроющую способность, что в большей степени определяет вклад в оптические, чем в физические свойства покрытий.

Повысить устойчивость окрасок при колорировании пигментами можно при использовании в качестве добавок к акриловым полимерам дополнительных веществ – так называемых отвердителей, которые, благодаря образованию пространственных сетчатых структур в пленкообразующем полимере (вследствие наличия функциональных групп, способных к химическому взаимодействию), повышают его прочность. Такими препаратами могут быть предконденсаты термореактивных смол. В работе использовался бесформальдегидный Отексид-Д2, а также термореактивный акриловый полимер Акремос-703. Варьирование концентраций акрилового полимера и термореактивной смолы позволило определить оптимальные их соотношения, при которых достигнуты высокие результаты колорирования в глубокий черный цвет и хорошая устойчивость окрасок и пленки полимера к истиранию.

Из рис. З по показателю интенсивности окраски (k|s) видна эффективность введения в красильную ванну Отексида-Д2.



Рис. 3. Влияние добавок отвердителей в красильную ванну на основе Рузина-14-и (1-3) и Рузина-33 (4,5) на результаты крашения параарамидной ткани пигментом черным: 1-с отексидом -Д2, 2 - с акремосом 703, 3- без добавок, 4- без добавок, 5- с отексидом -Д2

Fig. 3. Effect of additives of hardeners to the dye bath on the base of Ruzin-14-u (1-3) and Ruzin-33 (4, 5) on the results of dyeing the para-aramid fabric with a black pigment: 1- with oteksid –D2,





Fig. 4. Selection of an optimal concentration of additives of thermosetting resin oteksid –D2: 1- no oteksid –D2, 2-10 g / l, 3-30 g / l, 4-50 g / l, 5-100 g / l

Определены оптимальные концентрации полимера и добавок Отексида-Д2 (рис. 4). Показано, что для того, чтобы получить более черную глубокую окраску необходимо повысить и концентрацию пигмента, и полимера, а количество минеральной добавки следует определять с учетом получаемой интенсивности и прочности окраски. При этом соотношение полимера и отвердителя должно быть 10:1.

Однако установлено, что повышать концентрацию черного пигмента до 120 г/л (выше точки насыщения этого пигмента) нецелесообразно, так как при данной концентрации наблюдается спад показателей интенсивности и прочности окраски к трению.

Таким образом, разработана технология пигментного крашения параарамидных тканей пигментом в глубокие черные цвета, которая заключается в пропитке ткани разработанным составом, отжимом, сушкой при 80°С и фиксацией горячим воздухом при температуре 130-170°С в течение 1,5-3 минуты. При этом использованы отечественные связующие акриловой природы. Наиболее эффективным и по технологическому эффекту и по экономическим соображениям является Рузин 33. Композиция включает пигмент черный, Рузин-33, Отексид- Д2 с катализатором и каолиновую пасту.

При получении на параарамидных тканях дополнительного эффекта водоупорности в композицию вводится гидрофобизатор и фторорганический препарат, например, такие, как Repellan_ HYN и Repellan_KFC.

Технологии прочного и глубокого крашения огнестойких тканей востребованы производителями тканей и являются конкурентоспособными.

выводы

Показана возможность прочного пигментного крашения трудноокрашиваемого материала из параарамидных волокон. Выявлена эффективность использования для колорирования трудноокрашиваемых материалов отечественного полимера-модификатора – Рузина-33, а также показана целесообразность добавления в красильную композицию предконденсата термореактивной смолы – Отексид-Д2 с катализатором и каолиновой пасты.

Технология предусматривает замену импортных препаратов на более дешевые и экологически безопасные отечественные.

ЛИТЕРАТУРА

- Андриевский А.М., Белов А.С. // Текстильная пром-ть. 2003. № 3. С. 51-53; Andrievskiy А.М., Belov А.S. // Textile Industry. 2003. N 3. P. 51-53 (in Russian).
 Федорова Н.С., Дянкова Т.Ю., Громов В.Ф., Козлова И.В. А.С. 1175199. А.С. 1765269; Fedorova N.S., Dyankova T.Yu., Gromov V.F., Kozlova I.V. RF inventors certificate N 1175199 and N 1765269 (in Russian).
- Дянкова Т. Ю., Козлова И. В. Федорова Н.С., Громов В.Ф. Патент РФ № 1175199. 1985;
 Dyankova T.Yu., Kozlova I.V., Fedorova N.S., Gromov V.F., RF Patent № 1175199. 1985 (in Russian).

- Дянкова Т.Ю., Михайловская А.П., Шамолина И.И. Патент РФ № 2158793. 2000. МКИ D 06 Р 1/44;
 Dyankova T.Yu., Mikhaiylovskaya A.P., Shamolina I.I. RF Patent № 2158793. 2000. МКІ D 06 Р 1/44 (in Russian).
- 5. Дянкова Т.Ю., Дащенко Н.В., Михайловская А.П., Новоселов Н.П., Окуловская Н.В., Козырина Т.Г., Макаревич Т.В., Демичев А.В. Патент РФ № 22238356. 2004;

Dyankova T.Yu., Dashchenko N.V., Mikhaiylovskaya A.P., Novoselov N.P., Okulovskaya N.V., Kozyrina T.G., Makarevich T.V., Demichev A.V. RF Patent № 22238356. 2004 (in Russian).

- Глубиш П.А. Применение полимеров акриловой кислоты и ее производных в текстильной и легкой промышленности. М.: Легкая индустрия. 1975. 208 с.; Glubish P.A. Application of polymers of acrylic acid and its derivatives in textile and light industry. M.: Legkaya industriya. 1975. 208 p. (in Russian).
- 7. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // Reactive and Functional Polymers. 2002. V. 53. P. 193.
- 8. Antonik L.M., Lopyrev V.A., Tiunov M.P., Dolgushin G.V. // Zhurn. priklad. khimii. 2001. T. 73. V. 11. P. 1759.
- 9. **DeBiase J., LaCroce S., Landolt R.** Compatibility of PMW Coatings with Assembly Processes. // Electronic Packaging and Production. February. 1996. P. 42.
- Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир. 1984. 328 с.
 Sperling L. Interpenetrating polymer networks and similar materials. M.: Mir. 1984. 328 p. (in Russian).
- Потапочкина И.И. // Полиуретановые технологии. 2007. № 1(8). 23 с.
- **Potapochkina I.I.** // Polyurethane technologies. 2007. N 1(8) 23 p. (in Russian)
- Козлова О.В., Алешина А.А., Киселева А.Ю., Телегин Ф.Ю. // 3 Межд. НТК. «Достижение текстильной химии в производство». Иваново. 2008. 106 с.; Kozlova O.V., Aleshina A.A., Kiseleva A.Yu., Telegin F.Yu. // 3 Int. STC. Achievements of textile chemistry to industry. Ivanovo. 2008. 106 p. (in Russian)
- 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. Т. 54. V. 1. P. 13-20 (in Russian).
- Алешина А.А., Козлова О.В., Мельников Б.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. техология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 3-8; Aleshina A.A., Kozlova O.V., Melnikov B.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. Т. 50. V. 6. P. 3-8 (in Russian).
- Меленчук Е.В., Захарченко А.С., Козлова О.В. // Изв. вузов. Техн. текст. пром-сти. 2010. Т. 328. № 7. С. 37-40; Melenshuk E.V., Zakharchenko A.S., Kozlova O.V. // Izv. vuzov. Technol. Text. Promyshlennosti. 2010. V. 328. N 7. P. 37-40 (in Russian).
- Захарченко А.С., Алешина А.А., Козлова О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 87-91;
 Zakharchenko A.S., Aleshina A.A., Kozlova O.V. // Izv.

Zakharchenko A.S., Aleshina A.A., Kozlova O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. T. 55. V. 3. P. 87-91 (in Russian).

 Сидоренко Ю.Н. Конструкционные и функциональные волокнистые композиционные материалы. Томск: ТГУ. 2006. 107 с.

SidorenkoY. N. Structural and Functional fiber composite materials. Tomsk: Tomsk State University. 2006. 107 p.

М.З. Зарифянова, И.Ш. Хуснутдинов, С.Д. Вафина, И.В. Аристов, Х.Э. Харлампиди ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(Казанский национальный исследовательский технологический университет) e-mail: zmuslimaz@mail.ru)

Проведен сравнительный анализ катализаторов окисления сульфидов дизельной фракции 225-350°С. Изучено влияние на процесс окисления пероксокомплексов молибдена, полученных из товарных форм молибдена и регенерированного молибдена из отхода процесса получения оксида пропилена. Эффективность окисления сульфидов с применением молибденовых катализаторов сравнивалась с окислением сульфидов в присутствии ледяной уксусной кислоты.

Ключевые слова: дизельная фракция, сульфиды, сульфоксиды, окисление, катализатор, оксидат, пероксокомплекс молибдена, ледяная уксусная кислота

В настоящее время в переработку все больше вовлекаются высокосернистые нефти, в связи с этим ставится задача выделения сероорганических соединений для дальнейшего использования в качестве промышленных реагентов. Одним из таких способов является окисление сульфидов дизельных фракций до сульфоксидов – перспективных экстрагентов редких, цветных и драгметаллов [1].

Прямогонные дизельные фракции высокосернистых нефтей содержат до 2,5-3,0 % мас. общей серы, причем на долю сульфидной серы приходится 40-45 %. Сульфиды окисляются до сульфоксидов быстрее ароматических углеводородов и тиофеновых соединений из-за более низких окислительных потенциалов [2].

Известен селективный катализатор окисления нефтяных сульфидов – ледяная уксусная кислота (ЛУК). В работах [3, 4] указан механизм окисления сульфидов в присутствии ЛУК и найдены оптимальные условия проведения процесса. С увеличением количества добавляемой ЛУК выход сульфоксидов растет по прямолинейной зависимости до критического значения добавки катализатора (λ_{KP}), после которого с увеличением количества ЛУК продолжается нарастание сульфоксидов сидной серы по прямолинейной зависимости с меньшими скоростями. Эта зависимость описывается следующим уравнением [4]:

$$\lambda_{\rm KP.} = 0,601 \cdot S_{\rm SR}^{-0,81}$$

где S_{SR} — содержание сульфидной серы в дизельной фракции, % мас.

Высокую каталитическую активность при окислении сульфидов проявляют пероксокомплексы молибдена (ПКМ), образующиеся при взаимодействии соединений молибдена с пероксидом водорода [5]. Окисление сульфидов в присутствии соединений молибдена протекает по следующему механизму [6]:



Запатентован эффективный катализатор окисления – диалкилсульфинаты пероксокомплекса молибдена, полученные обработкой оксида молибдена или молибденовой кислоты алкилмеркаптанами, позволяющие окислять до 85,7-87,6 % сульфидов дизельной фракции [7]:



где R_1 и R_2 – алкильные радикалы C_4 - C_{15} нормального или изостроения

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Учитывая высокую стоимость товарного молибдена, с целью удешевления получаемых сульфоксидов, в качестве катализатора окисления сульфидов исследовались ПКМ, полученные из соединений молибдена, регенерированного из отхода производства оксида пропилена [8]. Отход содержит побочные продукты процесса эпоксидирования пропилена гидропероксидом этилбензола - органические кислоты (низшие C₁-C₄, бензойные), 1-фенилэтанол, ацетофенон, фенолы, смолы и отработанный молибденовый катализатор, содержание молибдена в отходе составляет 0,15-0,25 % мас. В разработанной нами технологии переработки [9] при воздействии на отход минеральной кислотой в маточный раствор извлекается более 90 % содержащегося молибдена. При добавлении в раствор сульфидизатора (Na₂S, NaHS) с 20 %ным избытком по отношению к требуемому по реакции количеству и последующем подкислении раствора молибден полностью осаждается в виде трисульфида, при озолении которого получается оксид молибдена.

Для изучения кинетики окисления сульфидов в присутствии различных катализаторов в качестве сырья была использована прямогонная дизельная фракция 225-350 °C Зюзеевского нефтебитумного завода плотностью $\rho_4^{20} = 0,8653$ г/см³, вязкостью $v_{20} = 7,006$ мм²/с, с содержанием общей серы 2,92 % мас., сульфидной серы 1,23 % мас.

Окисление проводилось в реакторе с механическим перемешиванием при температуре 60 °С, и общем времени окисления 60 мин. Отбор проб проводился через каждые 5 мин, после промывки пробы водой и просушки под вакуумом определялось содержание сульфидной и сульфоксидной серы. Расход пероксида водорода составил 1,2 г-моль/г-атом сульфидной серы, количество ПКМ вводилось из расчета 0,004 % мас. молибдена к сырью.

ПКМ получали растворением навески порошка металлического молибдена или его соединений в 30 %-ном водном растворе пероксида водорода при 40 °C. Каталитическая активность ПКМ на основе регенерированного из отхода трисульфида молибдена MoS₃ (отход), озолением которого получен оксид молибдена МоО₃ (отход), сравнивалась с ПКМ, полученными из трисульфида молибдена MoS₃ (реактив) и оксида молибдена (VI) марки "х.ч." – МоО3 (реактив). Образец MoS₃ (реактив) осаждали из раствора молибдата аммония гидросульфидом натрия с 20 %-ным избытком по отношению к требуемому по реакции количеству. При растворении двух образцов MoS₃ в растворе пероксида водорода одновременно с образованием ПКМ происходит окисление S²⁻ до элементной серы, которая всплывает в виде желтых кристаллов. В качестве катализатора использовались перекисные растворы ПКМ.

Определение содержания молибдена в растворе ПКМ проводилось фотометрическим измерением концентрации комплексного соединения восстановленного тиомочевиной Мо (V) с роданид-ионом [10]. Относительная погрешность результатов измерений составляет 1,21 %.

Эффективность окисления сульфидов с применением молибденовых катализаторов сравнивались с эффективностью окисления сульфидов в присутствии ЛУК при 60 °С и 100 °С. Катализатор ЛУК брали не менее $\lambda_{\rm KP.}=0,508$ г-моль/г-атом сульфидной серы (~ 1,18 % мас. на дизельную фракцию) [4]. ЛУК в количестве 0,004 % мас. на сырье не образует с пероксидом водорода комплексов, способных проявлять каталитическую активность при окислении сульфидов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты окисления сульфидов дизельной фракции 225-350 °C с использованием различных катализаторов представлены на рис. 1.



Рис. 1. Кинетика накопления сульфоксидной серы при 60°С в оксидате с использованием катализаторов: 1 – MoS₃ (отход); 2 – MoS₃ (реактив); 3 – Мо (порошок); 4 – ЛУК (60°С); 5 – ЛУК (100°С)

Fig. 1. Kinetics of an accumulation of sulfoxide sulfur at 60°C in an oxidation product with the use of catalysts: 1 – MoS₃ (waste);
2 – MoS₃ (reagent); 3 – Mo (metallic); 4 – glacial acetic acid (GAA) (60°C); 5 – GAA (100°C)

За меру активности катализатора принята конверсия сульфидов в сульфоксиды [5]. Степень конверсии сульфидов при использовании ПКМ на основе различных соединений молибдена и ЛУК представлена в таблице.

Из данных таблицы видно, что во всех случаях применения ПКМ за первые 5-10 мин достигается окисление 50-68 % сульфидов, в дальнейшем скорость реакции замедляется. Высокая конверсия сульфидов наблюдается при использовании ПКМ на основе извлеченных из отхода трисульфида молибдена и полученного его озолением оксида молибдена. При одинаковых условиях (при 60 °C) все исследованные молибденсодержащие катализаторы по своей эффективности превосходят ЛУК в 1,5 раза. При этом окисление протекает в более мягких условиях, что предотвращает смолообразование. Увеличение эффективности ЛУК возможно только при повышении температуры процесса до 100 °С.

Таблица

Зависимость конверсии сульфидов дизельной фракции 225-350°С от времени окисления при использовании различных катализаторов (t = 60°С; С_{Мо} = 0,004 % мас. на сырье)

Table. Dependence of the conversion of sulfides of the diesel fraction of 225-350 °C on the oxidation time with the use of different catalysts (t = 60° C; C_{Mo} = 0.004 % wt per the raw material)

V	Время окисления, мин								
катализатор на основе	5	10	15	20	25	30	35	40	60
соединения				Конверс	сия сульф	идов, %			
Мо порошок	57,7	67,8	69,9	72,4	74,8	76,4	78,1	78,9	79,0
MoS ₃ реактив	56,9	67,5	71,2	74,8	75,4	75,8	76,4	77,2	78,1
MoS_3 отход	58,5	68,3	71,5	75,6	78,1	78,9	79,7	81,3	81,3
МоО ₃ реактив	50,4	61,8	65,9	68,3	69,1	69,3	69,9	70,1	70,7
МоО3 отход	53,7	63,4	66,7	69,9	72,4	74,0	76,4	78,0	79,7
ЛУК		25,1		37,1		43,0		47,4	51,8
ЛУК (100 °C)	_	55,3		69,3		72,8	_	74,6	76,4

Следует отметить, что ПКМ, полученные из молибдена и его соединений, различаются структурой образующихся катализаторных комплексов. Механизм окисления сульфилов в присутствии ПКМ, полученного из порошка металлического молибдена, указан в работе [6]. Сжиганием навески определено содержание молибдена в образце MoS₃ (отход) равное 33 % мас., после промывки MoS₃ (отход) спиртобензольной смесью содержание молибдена увеличивается до 35 % мас. До осаждения трисульфида молибдена ХПК маточного раствора составляет 47 г О2/л, после осаждения ХПК фильтрата снижается до 14 г О₂/л. Совместно с трисульфидом молибдена осаждаются углеводороды, являющиеся побочными продуктами превращения гидропероксида этилбензола в процессе эпоксидирования пропилена [8].

Согласно литературным данным [11], при подкислении растворов тиомолибдатов выделяется осадок оксисульфида молибдена состава $MoO_2S \cdot 3 H_2O$, $MoOS_2 \cdot 3 H_2O$. Осадки трисульфида молибдена содержат избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом MoS_3 , а также воду при осаждении из водных растворов. Часть избыточной серы находится в свободном состоянии, часть серы входит в состав фазы переменного состава на основе MoS_3 .

ИК спектры образцов MoS_3 в виде взвеси в вазелиновом масле регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (Bruker) в области 400-4000 см⁻¹ (рис. 2).

ИК спектры сульфидов молибдена в длинноволновой области содержат полосы валентных колебаний Mo=S при 470 см⁻¹, и полосы поглощения 540 см⁻¹, характеризующие мостичные связи S-S [12]. Сопоставление спектров различных образцов MoS₃ показывает, что в спектре выделенного из отхода трисульфида молибдена присутствует полоса поглощения 695 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям монозамещенного бензольного кольца. Спектр MoS₃ (реактив) содержит интенсивные полосы поглощения 955 см⁻¹, 890 см⁻¹ и 760 см⁻¹ характеризующие валентные колебании связи Мо=О и О-О оксисульфомолибдата, а также полосу деформационных колебаний 600 см⁻¹, характеризующую связь S-O. Данные полосы в ИК спектре MoS₃ (отход) менее выражены, так как присутствующие углеводородные примеси препятствуют гидратации сульфида и способствуют образованию более концентрированного по молибдену осадка MoS₃.





Из таблицы видно, что в ряду исследованных катализаторов наибольшую активность проявляет ПКМ на основе MoS_3 (отход), содержащий органические примеси и элементную серу. Это можно объяснить тем, что в среде пероксида водорода молекула свободной серы S_8 расщепляется под влиянием ионов, содержащих заряженную серу HS^{-} , S^{2-} , с образованием свободных радикалов, что приводит к образованию ароматических меркаптанов, тиофенолов, дитиобензойных кислот, которые с соединениями молибдена образуют комплексы [13]. Тиолатные лиганды комплексных соединений окисляются пероксидом водорода до сульфиновых групп, образуя диарилсульфинаты ПКМ. Причем ароматические сульфиновые кислоты более устойчивы, чем сульфиновые кислоты жирного ряда. Исходя из изложенного выше, можно предположить, что более высокая каталитическая активность ПКМ на основе MoS₃ (отход) связана с присутствием в его составе сложных сульфинатных комплексов молибдена, проявляющих высокую активность в реакции окисления сульфидов [7].

Реактив MoS₃ не содержит органических примесей и не образует сложного комплексного соединения, что отражается на более низкой конверсии сульфидов по сравнению с ПКМ на основе трисульфида молибдена из отхода.

Данная тенденция сохраняется и для оксидных форм молибдена. Оксид молибдена, полученный из отхода, показывает более высокий результат, чем химически чистый MoO₃, что возможно связано с различиями в коллоидной структуре образцов. MoO₃ (реактив) представляет собой порошок белого цвета, MoO₃ (отход) окрашен в зеленовато-голубоватый цвет, что свидетельствует о содержании в коллоидном состоянии окислов молибдена низших степеней окисления [14].

Сравнительный анализ эффективности окисления сульфидов дизельной фракции 225-350 °С в присутствии ледяной уксусной кислоты и пероксокомплексов молибдена, полученных из товарных форм молибдена и регенерированного молибдена из отхода процесса получения оксида пропилена, выявил существенные технологические преимущества молибденсодержащих катализаторов. Высокие скорость окисления и конверсия сульфидов наблюдаются с применением ПКМ на основе извлеченных из отхода трисульфида молибдена. Органические примеси, входящие в состав MoS₃ (отход), способствуют образованию диарилсульфинатов ПКМ, обладающих высокой каталитической активностью в реакции окисления сульфидов.

ЛИТЕРАТУРА

 Шарипов А.Х. // Нефтехимия. 1991. Т. 31. Вып. 3. С. 275-283;
 Sharipov A. Kh. // Neftekhimiya. 1991. V. 31. N 3. P. 275-

283 (in Russian).

Кафедра общей химической технологии

- Караулова Е.Н. Химия сульфидов нефти. М.: Наука. 1970. 204 с.;
 Караулова Е.N. Скаратета of all sulfidea. M.: Nauka, 1070.
 - **Karaulova E.N.** Chemistry of oil sulfides. M.: Nauka. 1970. 204 p.
- Харлампиди Х.Э., Мустафин Х.В., Чиркунов Э.В. // Вестник Казанск. технолог. ун.-та. 1998. Вып. 1. С. 76-86; Kharlampidi Kh.E., Mustafin Kh.V., Chirkunov E.V. // Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ. 1998. N 1. P. 76-78 (in Russian).
- Хитрик А.А. Исследование закономерностей окисления сульфидов нефти в пенно-эмульсионном состоянии. Дис. ... к.т.н. Казань: Казанский химико-технологич. институт. 1972; 137 с.

Khitrik A.A. Research of regularities of oil sulfides oxidation process in foamy-emulsion state. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Kazan.: Kazan chemicaltechnolog. institute. 1972. 137 p. (in Russian).

- Шарипов А.Х., Масагутов Р.М., Файзрахманов И.С. // Нефтехимия. 1990. Т. 30. Вып. 5. С. 692-696;
 Sharipov A.Kh., Masagutov R.M., Faiyzrakhmanov I.S. // Neftekhimiya. 1990. V. 30. N 5. P. 692-696 (in Russian).
- Саматов Р.Р. Селективное окисление нефтяных сульфидов пероксидом водорода в сульфоксиды и сульфоны. Дис. ... к.х.н. Уфа.: Институт нефтехимии и катализа РАН. 2007. 137 с.;
 Samatov R.R. Selective oxidation of oil sulfides by hydrogen peroxide into sulfoxides and sulfones. Dissertation for

gen peroxide into sulfoxides and sulfones. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ufa.: Institute of petrochemistry and catalysis of RAS. 2007. 137 p. (in Russian).

- Camatob P.P., Шарипов А.Х. Πатент ΡΦ 2234498. 2004; Samatov R.R., Sharipov A.Kh. RF Patent 2234498. 2004 (in Russian).
- Зарифянова М.З., Хуснутдинов И.Ш., Константинова А.В., Вафина С.Д., Гайфуллин А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 3-9; Zarifyanova M.Z., Khusnutdinov I.Sh., Konstantinova A.V., Vaphina S.D., Gayifullin A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V 55. N 3. P. 3-9 (in Russian).
- 9. Зарифянова М.З., Хуснутдинов И.Ш., Харлампиди Х.Э., Вафина С.Д. Патент РФ № 2453498. 2012; Zarifyanova M.Z., Khusnutdinov I.Sh., Kharlampidi Kh.E., Vaphina S.D. RF Patent N 2453498. 2012 (in Russian).
- Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: ГНТИХЛ. 1960. 1016 с.;
 Gillebrand V.F., Lendel G.E., Bright G.A. Practical guidance on inorganic analysis. М.: GNTIHL. 1960. 1016 p. (in Russian).
- Зеликман А.Н. Молибден. М.: Металлургия. 1970. 440 с.; Zelikman A.N. Molybdenum. М.: Metallurgiya. 1970. 440 p. (in Russian).
- Суслов А.Ю., Бондаренко Г.Н., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. Вып. 1. С. 21-24;
 Suslov A.Yu., Bondarenko G.N., Bakunin V.N., Kusmina G.N., Parenago O.P. // Neftekhimiya. 2005. V. 45. N 1. P. 21-24 (in Russian).
- Оаэ С. Химия органических соединений серы. М.: Химия. 1975. 512 с.;
 Oae S. Chemistry of organic compounds of sulfur. М.: Khimiya. 1975. 512 р. (in Russian).
 Ристичи В. Настичи И. Настичиский кириа. М.: Мир.
- Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М.: Мир. Т. 2. 1972. 871 с.;
 Ripan R., Chetyanu I. Inorganic chemistry. М.: Міг. V. 2.

1972. 871 p. (in Russian).

О.В. Манаенков, В.Ю. Долуда, А.Е. Филатова, О.Ю. Макеева, Э.М. Сульман, А.И. Сидоров

НОВЫЙ ТИП Ru-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(Тверской государственный технический университет) e-mail: ovman@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования процесса гидролитического гидрирования целлюлозы в присутствии Ru-содержащих полимерных катализаторов нового типа на основе сверхсшитого полистирола (СПС) и его функционализированных аналогов. Было показано, что замена традиционного носителя (углерода) на СПС увеличивает выход основных продуктов конверсии целлюлозы – гекситолов.

Ключевые слова: целлюлоза, гетерогенный катализ, сверхсшитый полистирол, гидролиз, гидрирование, сорбитол, маннитол

В настоящее время уделяется большое внимание вопросам разработки технологий получения химикатов и биотоплива второго поколения из растительного сырья, которое не представляет пищевой ценности – целлюлозной биомассы [1]. По некоторым оценкам, ежегодно в природе синтезируется порядка $10^{11} - 10^{12}$ тонн целлюлозы [2]. Ее быстро возобновляемые запасы способны обеспечить непрерывное производство химикатов и биотоплива второго поколения в большом объеме [3]. Источниками целлюлозы могут служить специальные культуры растений (мискантус китайский, хлопчатник, лен и др.), отходы деревообрабатывающих предприятий, макулатура и т.д.

Наличие в составе целлюлозы большого количества гидроксильных групп обусловливает оптимальный путь ее конверсии – конверсию в полиолы [4]. Для этого целлюлозу подвергают каталитическому или некаталитическому гидролизу до глюкозы, которая затем под давлением водорода > 20 атм и в присутствии катализатора гидрируется с образованием сорбитола, маннитола и некоторого количества полиолов С₅ - С₂. Начало исследований совместного проведения процессов гидролиза и гидрирования было положено еще в СССР Баландиным А.А. с сотр., которые подвергали целлюлозу гидролитическому гидрированию в присутствии фосфорной и серной кислот и Ru, Pd, и Pt-содержащих катализаторов [1]. Использование в качестве катализаторов гидролиза минеральных кислот осложняется проблемами коррозии оборудования, необходимостью их утилизации и неэкологичностью процесса. В 2000-х гг. появились работы, в которых указывалась возможность проведения процесса гидролитического гидрирования целлюлозы без использования кислот, в среде субкритической воды [4 - 6]. Субкритическая вода является эффективной средой для проведения быстрого процесса гидролиза целлюлозы до глюкозы. Одним из преимуществ такой среды является увеличение растворимости газов, что, в свою очередь, способствует диффузии водорода из газовой фазы к поверхности катализатора, ускоряя, таким образом, каталитический процесс гидрогенолиза [2].

Поскольку гидролиз целлюлозы в субкритической воде происходит очень быстро, необходимо обеспечить непосредственное гидрирование образующейся при гидролизе и быстро деградирующей в условиях процесса глюкозы. До определенного момента это можно обеспечить устранением внешнедиффузионного торможения. Однако решающее значение имеет эффективность действия катализатора.

Известно, что наибольшей активностью в процессах гидрирования глюкозы до сорбитола обладают Ru-содержащие катализаторы [7]. Однако вопрос об оптимальном носителе активной фазы пока открыт. Наиболее часто для стабилизации наночастиц Ru используют активированный уголь (Ru/AC), который дешев, однако обеспечивает сравнительно невысокий выход гекситолов [4]. Перспективными носителями являются углеродные нанотрубки (Ru/CNT) [6] и нановолокна (Ni/CNF) [8], однако данные виды носителей достаточно дороги и пока не могут применяться в промышленных масштабах.

Целью данной работы являлось исследование возможности использования Ruсодержащего катализатора на основе СПС и его функционализированных аналогов в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика приготовления катализаторов. В качестве носителей активной фазы были использованы три типа СПС: СПС MN 270 без наличия функциональных групп, СПС MN 100 функционализированный аминогруппами и сульфированный СПС марки MN 500.

Промытый водой и высушенный под вакуумом соответствующий тип СПС пропитывали по влагоемкости раствором расчетного количества гидроксихлорида рутения (IV) в комплексном растворителе тетрагидрофуран + метанол + вода в соотношении 4:1:1 при комнатной температуре. Затем проводили сушку катализатора при 70°С, температурную обработку растворами NaOH и H_2O_2 . После этого катализатор отмывали водой до исчезновения реакции на хлорид-анионы в промывных водах. Отмытый катализатор сушили при 85°С и хранили на воздухе.

Катализаторы с соответствующим типом носителя восстанавливали газообразным водородом при атмосферном давлении, при средней температуре 300°C в течение 2 часов, остужали в атмосфере газообразного азота.

Размер частиц катализатора контролировали просеиванием исходного измельченного носителя через сито с размером ячеек 70 мкм. Проведенные ранее исследования показали, что при размере частиц катализатора < 70 мкм процесс идет в кинетической области.

Методика проведения экспериментов. Процесс гидролитического гидрирования целлюлозы осуществляли при следующих условиях: температура 245°С, парциальное давление водорода 60 атм, число оборотов пропеллерной мешалки 600 мин⁻¹, время процесса 5 мин. Эксперименты проводили в стальном реакторе высокого давления PARR 4843 объемом 50 см³. В реактор загружали соответствующие количества микрокристаллической целлюлозы, 30 мл дистиллированной воды и катализатор из расчета 0,042 ммоль Ru на 1 г целлюлозы. Реактор трижды продували водородом под давлением, после чего включали нагрев. Для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом устанавливали режим перемешивания, соответствующий 100 мин⁻¹. После достижения 245°С обороты мешалки повышали до 600 мин⁻¹. Этот момент служил началом отсчета времени эксперимента. По окончании опыта катализатор и негидролизованную целлюлозу отделяли от жидкой фазы фильтрованием. Конверсия целлюлозы (Х) рассчитывалась как отношение массы негидролизованной целлюлозы к ее начальной массе. В жидкой фазе катализата методом ВЭЖХ определялись концентрации продуктов процесса гидролитического гидрирования целлюлозы: глюкозы, сорбитола, маннитола и др. На основе полученных значений рассчитывали селективность и выход продуктов реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования процесса гидролитического гидрирования микрокристаллической целлюлозы было проведено сравнение катализаторов на основе СПС разных типов и промышленного катализатора 5,0 % Ru/C (J. Matthey, Materials Technology, U.K.). В ходе предварительных исследований было установлено, что наиболее эффективным, с точки зрения суммарного выхода гекситолов, является использование катализаторов на основе СПС с однопроцентным содержанием рутения. В этом случае конверсия целлюлозы увеличивается. Кроме того, для таких катализаторов, при уменьшении количества рутения, приходящегося на единицу массы целлюлозы, наблюдается повышение суммарного выхода гекситолов (табл. 1). Поэтому все дальнейшие исследования проводились с катализаторами Ru/СПС, содержащими 1,0 % металла активной фазы.

Таблица 1

Зависимость конверсии целлюлозы и суммарного выхода гекситолов от процентного содержания Ru в катализаторе и его количества на единицу массы целлюлозы

Table 1. The dependence of cellulose conversion and the total yield of hexitols on a percentage of Ru in a catalyst and its amount per mass unit of cellulose

Значение изменяемого параметра	Х, %	Суммарный вы- ход гекситолов, %					
Процентное	содержание Ru в к	атализаторе*					
3,0 %	70,0	39,5					
2,0 %	81,3	36,6					
1,0%	91,4	41,0					
0,5 %	61,0	4,1					
Соотношение Ru/целлюлоза (ммоль/г) ^{3**}							
0,042/1	91,4	41,0					
0,028/1	84,3	50,4					

Примечаниение: *245 °C, 60 атм H₂, 30 мл воды, Ru/СПС MN 270 (0,042 ммоль Ru на 1 г целлюлозы), 600 мин⁻¹, время процесса 5 мин; **245 °C, 60 атм H₂, 30 мл воды, 1,0 % Ru/СПС MN 270, 600 мин⁻¹, время процесса 5 мин Note: *245 °C, 60 atm. of H₂, 30 ml of water, Ru/HPS MN 270 (0.042 mmol of Ru per 1 g of cellulose), 600 min⁻¹, process time-5 min, ** 245 °C, 60 atm. of H₂, 1.0 % Ru/HPS MN 270, 600 min⁻¹, process time-5 min

В табл. 2 и на рис. 1 – 4 приведены результаты физико-химических исследований использованных в работе катализаторов и исходных образцов СПС. Из представленных в таблице данных видно, что СПС марки MN 270, по сравнению с другими носителями, обладает более развитой удельной поверхностью, в том числе, поверхностью микропор, а также характеризуется узким распределением пор по размерам (рис. 1), что может способствовать формированию малоразмерных монодисперсных частиц активной фазы. Этот факт подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что средний диаметр частиц для катализатора Ru/CПС MN 270 составляет 1,4 \pm 0,3 нм [9].

Таблица 2

Результаты физико-хи	мических исследований образцов СПС и использованных в работе катализаторое
<i>Table 2</i> . The	results of physico-chemical studies of HPS samples used under the catalysis

	Площадь поверхности							
Образец	Лэг	нгмюр	БЗ	ЭТ	t-график			
	$S_L, M^2/\Gamma$	k _L	$S_{F ext{JT}}, \text{ m}^2/\Gamma$	$k_{\text{БЭТ}}$	S _t , м ² /г	k _t		
MN 270	1490	0,9995	1370	0,99962	290 [*] 1120 ^{**}	0,99667		
MN 100	840	0,9998	725	0,99954	190^{*} 605^{**}	0,99981		
MN 500	645	0,9999	540	0,99943	150^{*} 460^{**}	0,99996		
1% Ru/СПС MN 270	1310	0,9994	1190	0,99957	250^{*} 985**	0,99787		
1% Ru/СПС MN 100	840	0,9999	725	0,99938	195^{*} 600^{**}	0,99974		
1% Ru/СПС MN 500	90	0,9985	85	0,99994	70 [*] 15 ^{**}	0,99879		
5,0 % Ru/C	665	0,9997	615	0,99975	290 [*] 335 ^{**}	0,99898		

Примечаниение: * удельная поверхность в соответствии с моделью t-графика; ** удельная поверхность микропор; S_L – удельная площадь поверхности (по Лэнгмюру); S_{БЭТ} – удельная площадь поверхности (по БЭТ); S_t – удельная площадь поверхности (t-график); k_L, k_{BET}, k_t – коэффициенты корреляции

Note: *specific surface according to model of t-graph; ** specific surface of micropores; S_L - specific surface of area on Langmiur; S_{ETT} - specific surface of area on BET; S_t - specific surface of area (t-graph); k_L , k_{BET} , k_t - correlation coefficients



Рис. 1. Распределение пор по размерам для исходного образца СПС MN 270 и катализатора 1,0 % Ru/СПС MN 270 Fig. 1. Pore distribution on sizes for the initial sample of HPS MN



Рис. 2. Распределение пор по размерам для исходного образца СПС MN 100 и катализатора 1,0 % Ru/СПС MN 100 Fig. 2. Pore distribution on sizes for the initial sample of HPS MN 100 and catalyst 1.0% Ru/HPS MN 100



Рис. 3. Распределение пор по размерам для исходного образца СПС MN 500 и катализатора 1,0 % Ru/СПС MN 500 Fig. 3. Pore size distribution for the initial sample of HPS MN

500 and catalyst 1,0% of Ru/HPS MN 500



Рис. 4. Распределение пор по размерам для катализатора $5,0~\%~{\rm Ru/C}$

Fig. 4. Pore distribution on sizes for the catalyst 5.0% of Ru/C

Основными продуктами гидролитического гидрирования целлюлозы являются, преимущественно, сорбитол (С) и маннитол (М), а так же 1,4-сорбитан (1,4-С), ксилитол (К), эритритол (Э), глицерол (Г), пропиленгликоль (ПГ), этиленгликоль (ЭГ) и некоторое количество глюкозы (ГЛ), не подвергшейся гидрированию. Хромато-масс-спектрометрический анализ показал также наличие в жидкой фазе следовых количеств целлобиозы, гексан-1,2,5,6-тетрола, гексан-1,2,3,4,5-пентола и некоторых других продуктов гидрогенолиза глюкозы и сорбита.

В табл. 3 приведены результаты экспериментов по гидролитическому гидрированию целлюлозы в субкритической воде в присутствии исследуемых катализаторов. Показано, что катализатор 1,0 % Ru/СПС MN 500 на основе сульфированного СПС непригоден для использования в данном процессе. Возможно, это связано с отравлением катализатора элементарной серой, образующейся при восстановлении катализатора. Несколько лучший результат показал катализатор 1,0 % Ru/СПС MN 100. При почти равном значении Х, выход гекситолов вырос на 10 %. Для обоих катализаторов характерными являются сравнительно высокие значения селективности по низшим полиолам. Промышленный катализатор 5,0 % Ru/C оказался также малоэффективным и характеризуется наименьшим значением Х, суммарным выходом гекситолов 19,3 % и относительно высоким значением селективности по пропилен- и этиленгликолю.

Таблица 3

note et ine aepent		on verbion of eendio		010 00000				,	pe or c	, and the second
V ото пиротор:	V 0/	Суммарный вы- Селективность, %								
катализатор.	Λ, 70	ход гекситолов, %	С	Μ	1,4-C	К	Э	Г	ΠГ	ЭГ
5,0 % Ru/C	76,1	19,3	19,0	2,8	2,3	3,5	2,3	1,9	3,5	4,0
1,0 % Ru/СПС MN 270	84,3	50,4	50,5	6,1	6,2	4,7	3,3	2,1	2,9	2,2
1,0 % Ru/СПС MN 100	77,0	12,7	12,7	1,6	2,0	3,3	2,3	1,7	5,2	5,2
1,0 % Ru/СПС MN 500	80,6	1,8	1,8	0,24	0,5	1,0	1,1	0,3	7,8	5,3

Зависимость конверсии целлюлозы, суммарного выхода гекситолов и селективности от вида катализатора* *Table 3.* The dependeceof the conversion of cellulose, hexitols total yield and selectivity on the type of catalyst*

Примечание: *T = 245 °C, 60 атм H₂, 30 мл воды, 600 мин⁻¹, 0,028 ммоль Ru на 1 г целлюлозы

Note: T = 245 °C, 60 arm of H₂, 30 ml of water, 600 min⁻¹, 0.028 mmol of Ru per 1 g of cellulose

Наиболее эффективным оказался катализатор 1,0 % Ru/CIIC MN 270. Данный катализатор характеризуется максимальным выходом гекситолов и небольшими значениями селективности по низшим полиолам. С высокой степенью вероятности можно предполагать, что подобная эффективность катализатора обусловлена его морфологическими параметрами, в том числе, большой удельной поверхностью, узким распределением пор по размеру, монодисперсностью и малыми размерами частиц активной фазы.

Трехкратное использование катализатора 1,0 % Ru/СПС MN 270 не привело к заметному снижению его активности. Анализ жидкой фазы методом атомно-абсорбционной спектрометрии показал, что вымывания частиц активной фазы катализатора не происходит.

выводы

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

1. Использование в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы катализатора 1,0 % Ru/СПС MN 270 позволяет увеличить суммарный выход сорбитола и маннитола в среднем в 2 раза, по сравнению с промышленным катализатором на углероде. При этом также наблюдается некоторое увеличение конверсии целлюлозы и селективности по полиолам C_5 - C_4 . Катализаторы на основе функционализированных аналогов СПС в данном процессе неэффективны.

2. В перспективе Ru-содержащие катализаторы на основе СПС MN 270 могут стать основой высокоэффективных каталитических систем, предназначенных для конверсии целлюлозной биомассы в сырье для химического синтеза и производства биотоплива второго поколения.

Работа выполнена в рамках проекта, финансируемого РФФИ (номер гранта 12-08-33072).

ЛИТЕРАТУРА

- Мурзин Д.Ю., Симакова И.Л. // Катализ в промышленности. 2011. № 3. С. 8-40;
 Murzin D.Yu., Simakova I.L. // Kataliz v Promyshlennosti. 2011. N 3. P. 8-40 (in Russian).
- Yang P., Kobayashi H., Fukuoka A. // Chin. J. Catal. 2011. N 32. P. 716-722.
- Corma A., Iborra S., Velty A. // Chem Rev. 2007. N 107. P. 2411- 2502.
- Luo C., Wang S., Liu H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. N 46. P. 7636-7639.

- Dhepe P. L., Fukuoka A. // Catalysts. Catal. Surv. Asia. 2007. N 11. P. 186-191.
- Deng W., Tan X., Fang W., Zhang Q., Wang Y. // Catal. Lett. 2009. N 133. P. 167-174.
- Григорьев М.Е., Сульман Э.М., Матвеева В.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 54-57; Grigor'ev M.E., Sulman E.M., Matveeva V.G. // Izv.

Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 54-57 (in Russian).

Кафедра биотехнологии и химии

- Van de Vyver S., Geboers J., Dusselier M., Schepers H., Vosch T., Zhang L., Tendeloo G. Van, Jacobs P. A., Sels B. F. // Chem. Sus. Chem. 2010. N 3. P. 698-701.
- Григорьев М.Е. Исследование катализатора Ru/полимерная матрица в жидкофазном гидрировании D-глюкозы до D-сорбита. Дисс. ... к.х.н. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2012. 145 с.; Grigor'ev M.E. Investigation of catalyst Ru/polymer matrix in the liquid phase hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol. Candidate dissertation on chemical sciences. M.: MUCTR. 2012. 145 p. (in Russian).

УДК 544.35:678

Ю.М. Базаров, Д.А. Казаков, Т.С. Усачёва

МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ ПОЛИАМИДА ПА-6 КАК РЕЗУЛЬТАТ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: u-tamara@isuct.ru

Предложен вариант оценки микронеоднородности ПА-6, основанный на увеличении концентрации раствора полимера в вискозиметре Уббелоде. Показано, что молекулярная масса промышленного ПА-6 колеблется от 14000 до 33000. Опытная лабораторная установка низкотемпературной гидролитической полимеризации капролактама в расплаве позволяет получать полимер со значительно более низким градиентом по молярной массе, а именно: от 16300 до 20000.

Ключевые слова: полиамид-6 (ПА-6), растворы полимеров, определение молекулярной массы ПА-6, получение ПА-6

Одним из главных недостатков полиамида ПА-6, полученного по способу высокотемпературной гидролитической полимеризации капролактама, является большая разница значений молярной массы в отдельных гранулах полимера, которую авторы работ [1, 2] предложили характеризовать как микронеоднородность полимера по средней молярной массе. Авторы этих публикаций указывают различные причины подобного явления и иллюстрируют его номограммами образцов ПА-6, синтезированного промышленными предприятиями. Оценка подобного показателя была проведена по данным измерения относительной вязкости 100 гранул полимера в концентрированной серной кислоте по стандартной методике [3].

В настоящей работе предложен другой вариант оценки такой микронеоднородности ПА-6, основанный на измерении вязкости раствора при последовательном введении нескольких (до 10-ти) гранул в фиксированный объем растворителя в вискозиметр Уббелоде. Этим методом была сопоставлена микронеоднородность по средней молярной массе образца ПА-6 производства ОАО «КуйбышевАзот» и полимера, синтезированного по варианту низкотемпературной гидролитической полимеризации капролактама в расплаве, технология и аппаратурное оформление которой реализовано на опытной установке, смонтированной в ИГХТУ.

При определении характеристической вязкости полимера в вискозиметре Уббелоде путем разбавления исходного раствора распределение макромолекул по размерам остается неизменным. Поэтому зависимость $\eta_{yg}/c=f(c)$ всегда линейна [4, 5]. При концентрировании раствора путем пошагового добавления отдельных гранул в постоянный объем растворителя подобная однородность возможна только в случае, когда средняя молярная масса полимера во всех гранулах одинакова. Если это условие не соблюдается, функция $\eta_{y_{\pi}}/c=f(c)$ будет существенно отклоняться от линейной. В качестве примера на рис.1 показаны результаты эксперимента по последовательному добавлению в 25 мл концентрированной серной кислоты девяти гранул промышленного образца ПА-6.

Для вычисления молярной массы мы использовали вначале уравнение $[\eta]=\ln[\eta_{\text{отн}}]/c$, [6], позволившее определить $[\eta]$ в каждой точке данного графика, а затем уравнение Марка – Хаувинка – Куна:

$M = \sqrt[\alpha]{K},$

где М – молярная масса растворенного полимера; [η] – характеристическая вязкость; К, α – постоянные, характеризующие систему полимер – растворитель (для серной кислоты при 20°С: К = 12·10⁻⁴, α = 0,67 [7]), позволяющее перейти к значениям молярной массы при соответствующем разбавлении. Табл. 1 показывает рассчитанные значения молярных масс в каждой точке графика (рис. 1) для ПА-6, произведенного на ОАО «КуйбышевАзот».



Рис. 1. Зависимость $\eta_{yg}/c = f(c) \Pi A-6 OAO « КуйбышевАзот»$ в серной кислоте



Таким образом получали усредненные значения молярных масс суммы добавленных гранул при каждом разбавлении. Расчет молярной массы в каждой грануле проводили по правилу аддитивности:

$$m_1M_1 + m_2M_2 = (m_1 + m_2)M_{cp1},$$

где m_1 , m_2 — масса 1-ой и 2-ой гранулы, г; M_1 , M_2 — молярные массы полимера в 1-ой и 2-ой гранулах, M_{cp1} — средняя молярная масса 1 и 2 гранулы.

Таблица 1

Результаты расчета молярной массы ПА-6 ОАО «КуйбышевАзот» по вискозиметрическому определению в растворе серной кислоты при 20°С *Table 1.* Calculation of molar mass on PA-6 solution viscousity (20°C, sulfuric acid) (Produced by OJSC "KuiybyshevAzot")

11413.83810(11200)								
№	η_{oth}	$[\eta] = \ln \eta_{\text{отн}}/c$	$M_{[\eta]}$					
1	1,060	1,17	28900					
2	1,141	1,20	30410					
3	1,192	1,13	27100					
4	1,280	1,17	30410					
5	1,340	1,08	27460					
6	1,456	1,12	29660					
7	1,517	1,04	26735					
8	1,605	1,03	27100					
9	1,700	1,04	27460					

В данном уравнении неизвестным является M₂ – молярная масса полимера во 2-ой грануле, которая и подвергалась вычислению. По аналогии с данным расчетом определяли молярные массы ПА-6 в последующих гранулах. В табл. 2 приведены полученные результаты.

Таблица 2 Значения молярных масс ПА-6 ОАО «Куйбышев Азот» в 9-ти гранулах Гabla 2 Molar massas of РА-6 (OJSC "KuiybysbayA-

<i>Table 2</i> . Molar masses of P.	A-6 (UJSC "KulydysnevA-					
zot") for 9 granules						
Номер гранулы	MM					

номер гранулы	MIM
1	28920
2	30960
3	21080
4	32900
5	13740
6	32970
7	13500
8	21410
9	27200



MM



Fig. 2. The distribution of molar masses in the granules of the PA-6 of OJSC "KuiybyshevAzot» (N-number of granule)

Молярная масса промышленного образца ПА-6 ОАО «КуйбышевАзот», определенная по 5-ти опытам с использованием 10-ти гранул полимера в каждом, колеблется от 13500 до 33000, что согласуется с результатами, приведенными в работе [1]. Рис. 2 иллюстрирует результаты таких опытов.

В работе также проведена оценка микронеоднородности ПА-6, синтезированного на опытной лабораторной установке низкотемпературной гидролитической полимеризации капролактама в расплаве. Узел синтеза состоит из двух аппаратов, работающих в непрерывном режиме. Полимеризатор имеет высоту 3,0 метра, объем 14 литров, реакционная смесь подается снизу, соответственно, отбор проводится из верхней части аппарата. Форполимер из полимеризатора поступает в дополиконденсатор, имеющий высоту 2,0 метра, объем 15 л. Расплав в данном аппарате поддерживается на уровне 0,6 метра. Был поставлен следующий эксперимент: синтез ПА-6 в непрерывном режиме был приостановлен и находящийся в аппаратах полимер был выдержан 24 часа при температуре 210°С. Затем после охлаждения аппаратов полимер был извлечен в виде блоков, из которых были взяты пробы на анализ из трех частей: верхней, средней, нижней.



(ISUCT, the middle part of polymerizer)

Были получены следующие значения молярных масс полимера, взятого из полимеризатора, в каждом участке аппарата:

а) нижняя часть аппарата, средняя молярная масса в 20-ти пробах (N – номер пробы) находится в пределах 17300±900 (рис. 3); б) средняя часть аппарата, молярная масса – 19150±2850 (рис. 4);

в) верхняя часть аппарата, молярная масса – 17500±500 (рис. 5).

Усредненные значения молярных масс в разных частях блока, взятого из дополиконденсатора, составляют 20600±700 (рис. 6)



(ISUCT, top part of polymerizer)



Расчет теоретической степени полимеризации полимера, синтезированного в данных условиях, проводили по формуле [8]:

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{\kappa_2}{[H_2 O]}}$$

где K₂ – константа амидного равновесия, равная 946 при температуре 210°С, [H₂O] – установленная в данном эксперименте равновесная концентрация воды, равная 0,55% или 0,0343 моль/осн. моль. Получено значение степени полимеризации \mathbf{P} =166, соответствующее молярной массе 18710, что согласуется с представленными выше экспериментальными результатами.

Таким образом, результаты экспериментов показали, что молярная масса полимера в нижней части полимеризатора находится в пределах 16400–18000, в средней части аппарата – 16300–20000, в верхней части – 17000–18200, что указывает на отсутствие градиента по молярной массе в аппарате, а в поликонденсаторе – 19900–21400, следовательно, низкотемпературная гидролитиче-

ская полимеризация ПА-6 в расплаве позволяет получить значительно более однородный по молярной массе полимер.

ЛИТЕРАТУРА

- Базаров Ю.М., Силантьева В.Г., Мизеровский Л.Н. // Хим. волокна. 2008. № 5. С. 26-27; Bazarov Yu.M, Silanteva V.G., Mizerovskiy L.N. // Khim. Volokna. 2008. N 5. Р. 26-27 (in Russian).
- Базаров Ю.М., Мизеровский Л.Н. Технология низкотемпературного синтеза волокнообразующего поликапроамида. // Материалы международ. конф. и выставки «Волокнистые материалы–21 век». СПб. 2005. С. 86-88; Bazarov Yu.M., Mizerovskiy L.N. Fiber-forming technology of low-temperature synthesis of polycaproamide. // Proceedings of International. Conf. and the exhibition "Fibrous Materials-21". St. Petersburg. 2005. P. 86-88 (in Russian).
- Контроль производства химических волокон. / Под ред. Пакшвера А.Б., М.: Химия. 1967. С. 246-247, 293; Control of chemical fibers. / Ed. Pakshver A.B. M.: Khimiya. 1967. P. 246-247, 293 (in Russian).
- 4. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. Переработанное. М.: Химия. 1978. С. 358-384;

Tager A.A. Physical chemistry of polymers. 3rd ed. Revised. M.: Khimiya. 1978. P. 358-384 (in Russian).

- Усачёва Т.С., Николаева О.И., Агеева Т.А., Койфман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 6. С. 46-48; Usacheva T.S., Nikolaeva O.I., Ageeva T.A., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. Т. 49. N 6. P. 46-48 (in Russian)
- Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибеев С.С., Архиреев В.П. Физикохимия полимеров. Казань: Изд-во «Фэн». 2003. 512 с.; Косhney A.M. Zaikin A.E. Galibeev S.S. Arkhireev

Kochnev A.M., Zaikin A.E., Galibeev S.S., Arkhireev V.P. Physical chemistry of polymers. Kazan: Fen. 2003. 512 p. (in Russian).

- Липатов Ю.С., Нестеров А.Е. Справочник по химии полимеров. Л.: Химия. 1971. 536 с.; Lipatov Yu.S., Nesterov A.E. Handbook of polymer chemistry. L.: Khimiya. 1971. 536 p. (in Russian).
- Мизеровский Л.Н., Кузнецов А.К., Базаров Ю.М., Быков А.Н. // ВМС. 1982. Т.34. С. 1174-1179; Mizerovskiy L.N., Kuznetsov А.К., Bazarov Yu.M., Bykov A.N. // VMS. 1982. V. 34. P. 1174-1179 (in Russian).

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений

УДК 667.282.51:667.28:539.215.4

А.В. Мороз*, Ю.П. Кудюков, Н.Ф. Тюпало

ТВЕРДЫЕ «СПЛАВЫ» НА ОСНОВЕ 4,4'- И 2,2'-ДИАЦИЛАМИНОАНТРАХИНОНИЛОВ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

(*Институт химических технологий Восточно-Украинского национального университета им. В. Даля, Технологический институт Восточно-Украинского национального университета им. В. Даля) e-mail: contact@iht.lg.ua, sti@sti.lg.ua

С помощью спектрофотометрического, рентгенографического методов анализа, ИК-спектроскопии и дериватографии изучен процесс синтеза твердых «сплавов» из смесей 4,4'- и 2,2'-диациламино-1,1'-диантрахинонилов в разных соотношениях. Показано, что твердые «сплавы» не только расширяют цветовую гамму полициклических пигментов, но и улучшают физико-химические свойства и колористические показатели по сравнению с механическими смесями. Результаты исследований позволили разработать технологию производства пигментных твердых «сплавов» для атмосферо- и термостойких лакокрасочных композиций в условиях предприятия.

Ключевые слова: синтез, твердые «сплавы», механические смеси, цветовая гамма, физикохимические и колористические показатели

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все больше внимания уделяется научно-исследовательским разработкам по совершенствованию качества широко известных и употребляемых органических полициклических пигментов для разных областей применения. Этот объем работ превалирует над работами по синтезу новых марок пигментов и их освоению в производственных условиях. Один из вариантов расширения цветовой гаммы – создание на основе кубовых полициклических красителей пигментов с улучшенными колористическими показателями и характеристиками термо- и светостойкости [1].

Из литературы известны и запатентованы, так называемые, пигментные твердые «сплавы» или «растворы» из двух высокопрочных фталоцианиновых, периленовых, периноновых, изоиндолиноновых, антрахиноновых и других марок красителей [2, 3]. Они при этом приобретают ряд новых ценных качеств и свойств, которых нет в исходных компонентах [1, 2]. Кристаллохимия [3-5] относит твердые «сплавы» или «растворы» к системам, где в процессе совместной кристаллизации в решетку молекулярного кристалла одного красителя внедряются молекулы другого красителя. Поэтому необходимым и достаточным условием образования кристаллов твердого «сплава» из растворов двух органических веществ или красителей является близость формы, размеров молекул исходных веществ и их пространственная конфигурация. При этом желательно химическое взаимодействие кристаллизующихся совместно пигментных красителей.



Для расширения цветовой гаммы полициклических пигментов антрахинонового ряда в области желто-оранжевых и красных тонов представляется важным создание пигментных твердых «сплавов» [6,7] на основе 4,4'-диациламино- и 2,2'- диациламино-1,1'-диантрахинонилов общих формул (I) и (II). В работе [7] для синтеза полициклического антрахинонового пигмента красного цвета был использован 4,4'-дибензоиламино-1,1'-диантрахинонил (I, R=R'=C₆H₅), дебензоилирование которого осуществлялось обработкой 10-кратным количеством концентрированной серной кислоты при 80-90°С в течение 30 мин с последующим выделением сернокислотной пасты на воду. Аналогичным образом в среде концентрированной серной проводят процесс циклизации 2,2'-дибензоиламино-1,1'-диантрахинонила (II, R=R'=C₆H₅). В результате дебензоилирования получается 4,4'диамино-1,1'-диантрахинонил (III) – пигмент красный антрахиноновый. Аналоги этого пигмента: «Версаль красный АЗБ» (Чехия) и «Кромофталь красный АЗБ» (Швейцария). При циклизации 2,2'-дибензоиламино-1,1'-диантрахинонила получается 5,13-диазопирантрон (флавантрон) (IV), продукт известный как пигмент желтый антрахиноновый. Если проводить процесс совместного деацилирования и циклизации смеси 1,1'-диантрахинонилов, при гидролизе образуются твердые «сплавы» [8]. Процесс деацилирования и циклизации 4,4'- и 2,2'-диациламино-1,1'-диантрахинонилов имеет существенные недостатки: большой расход серной кислоты; значительное количество образующихся сернокислотних сточных вод, которые необходимо очищать, низкая производительность синтеза.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исключения перечисленных выше недостатков при совместном дебензоилировании и циклизации 4,4'- и 2,2'-диациламино-1,1'-диантрахинонилов нами исследован метод кислотного пастирования, заключающийся в обработке исходного технического продукта концентрированной серной кислотой в дисперсионном смесителе с двумя Z-образными лопастями, работающими по принципу «смешения теста». Соотношение моногидрата серной кислоты составляло 1,6-2,0 мас. ч. на 1 мас. ч. смеси диантрахинонилов. Метод кислотного пастирования интересен и тем, что позволяет сократить ~ в 5 раз количество потребляемой серной кислоты, повысив таким образом производительность процесса и, соответственно, сократив количество образующихся экологически опасных сточных вод. Если проводить процесс совместного деацилирования и циклизации смеси 1,1'-диантрахинонилов, при гидролизе образуются твердые «сплавы» [8].

Поскольку механическая смесь соединений (I) и (II) в процессе сернокислотной обработки и последующего гидролиза реакционной массы превращается, соответственно, в смесь соединений (III) и (IV) в виде твердого «сплава», наряду с твердыми «сплавами» для идентификации нами были приготовлены механические смеси из соединений (III) и (IV) в одинаковых соотношениях. ИК спектры твердого «сплава» и механической смеси с КВr были записаны на спектрофотометре UR-20. Окончание реакции деацилирования и циклизации определяли по хроматограммам на бумаге марки «С» и на «Силуфоле». Колористическую оценку проводили с накрасок на основе лака ПФ-064 (разбеливание с двуокисью титана 1:10) с помощью спектрофотометра СФ-14. Светостойкость накрасок изучали на приборе «Ксенотест-450» в диапазоне длин волн светового потока 250-350 нм с интенсивностью УФ-излучения (35±5) Вт/м² и температурой воздуха на уровне расположения накрасок (48±2)°С. Эталонами служили образцы, хранящиеся в затемненном месте. Продолжительность выдержки накрасок составляла 30, 50, 85 и 110 часов. Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализы проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагрева 3 град./мин. Рентгенограммы кристаллической формы твердого «сплава» и механической смеси записывали порошковым методом на дифрактометре ДРОН-2.0 с параметрами, приведенными в [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На спектрах отражения накрасок из образцов механической смеси и твердого «сплава» на основе соединений (I) и (II) при их мольном соотношении 1:1 (рис. 1) наблюдается существенное изменение интенсивности. По отношению к исходным компонентам и к их механическим смесям из соединений (III) и (IV) спектр твердого «сплава» претерпевает сдвиг (рис. 1), определяющий углубление цвета с оранжево-красного (λ_2 =532 нм) до ярко-красного (λ_1 =543 нм), а также изменение цветового оттенка и чистоты тона.



Рис. 1. Спектры отражения образцов твердого «сплава» (1) и механической смеси (2) из пигментов красного антрахинонового и желтого К антрахинонового при мольном соотношении компонентов (1:1)

Fig. 1. Reflection spectra of sample of solid «alloy» (1) and mechanical mixture (2) from the pigments of red anthraquinone and yellow K anthraquinone at mole ration of components of (1:1)



Рис. 2. ИК спектры образцов механической смеси (1) и твердого «сплава» (2) из 2,2'-дибензоиламино-1,1'-диантрахинонила и 4,4'-дибензоиламино-1,1'-диантрахинонила
Fig. 2. IR spestra of samples of mechanical mixture (1) and solid «alloy» (2) from 4,4'-dibenzoylamino-1,1'-diantrachinonyl and 2,2'- dibensoil-amino-1,1'-diantrachinonyl



Рис. 3. Рентгенограммы образцов твердого «сплава» (1) и механической смеси (2) из 2,2'-дибензоиламино-1,1'диантрахинонила и 4,4'-дибензоиламино-1,1'диантрахинонила при мольном соотношении: 1:1 (A); 5:1 (Б) Fig. 3. X-ray pattern of samples of solid «alloy» (1) and mechanical mixture (2) from 4,4'-dibenzoylamino-1,1'-di anthraquinoneyle and 2,2'- dibenzoylamino-1,1'-di anthraquinoneyle at mole ration of: 1:1 (A); 5:1 (Б)

Так, в зависимости от соотношения компонентов, красящая способность образовавшихся пигментных «сплавов» по сравнению с накрасками образцов из механической смеси в одинаковом соотношении компонентов увеличивается более чем на 16%, а цветовой тон и оттенок изменяются в еще большей мере.

Изменение химического строения в результате общей циклизации 2,2'-дибензоиламино-1,1'-диантрахинонила и дебензоилирования 4,4'дибензоиламино-1,1'-диантрахинонила подтверждается ИК спектрами полученного твердого «сплава» (рис. 2). ИК спектры твердого «сплава» и физической смеси различаются интенсивностью и сдвигом полос в области волновых чисел 720-870 см⁻¹ и 1180-1200 см⁻¹, характерных для деформационных колебаний СН-групп и в области 1350-1380 и 1580-1590 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям СО-связи. Это обусловлено новой химической структурой с образованием другой кристалличности частиц, которая подтверждается рентгенографическим анализом (рис. 3). В механической смеси рефлексы на рентгенограммах не изменяются, тогда как в твердых «сплавах» вместе с исчезновением рефлексов, характерных для исходных компонентов, появляются новые рефлексы, что и является причиной появления иных колористических свойств твердого «сплава».



Рис. 4. Термограммы образцов механической смеси (А) и твердого «сплава» (Б) из 2,2'-дибензоиламино-1,1'-диантрахинонила и 4,4'-дибензоил-амино-1,1'-диантрахинонила Fig. 4. Thermogramof samples of mechanical mixture (A) and solid «alloy» (Б) from 4,4'-dibenzoylamino-1,1'- anthraquinoneyle and 2,2'- dibenzoylamino-1,1'- anthraquinoneyle

Как свидетельствуют результаты термогравиметрического (ТГ) и дифференциальнотермического анализов (ДТА), механическая смесь является неустойчивой при температуре 235°С и переходит в более стойкую кристаллическую форму с экзотермическим эффектом без потери массы, то есть без разложения (рис. 4). На кривой ДТА для твердого «сплава» тепловые эффекты отсутствуют, что свидетельствует о его температурной стойкости вплоть до температуры разложения (360-380°С), тогда как для механической смеси термостойкость меньше (320-340°С).

Рассчитанные из спектрофотометрических кривых отражения цветовые характеристики в масляном связующем (льняная олифа) как в полном тоне, так и в разбеливании с оксидом цинка (1:1) показывают (табл. 1), что наибольшую интенсивность имеет твердый «сплав» малинового оттенка. Он же имеет в накрасках более красный оттенок, который существенно отличается по координатам цвета (X, Y, Z), цветности (L, a, b), полному цветовому различию (ΔE), различию по светлоте (ΔL) и чистоте тона (ΔC). Твердый «сплав» с точки зрения повышенной интенсивности расцветки представляет больший интерес для лакокрасочных композиций.

Таблица 1

Колористические свойства, рассчитанные по спектрам отражения накрасок твердого «сплава» (А) и механической смеси (Б) из 4,4'-дибензоиламино-1,1'-

диантрахинонила и 2,2'-дибензоиламино-1,1'диантрахинонила в алкидном лаке марки ПФ-060 *Table 1.* Coloristic properties calculated on spectra of reflection of samples painted by solid «alloy» (A) and mechanical mixture (Б) from 4,4'-dibenzoylamino-1,1'di anthraquinoneyle and 2,2'- dibenzoylamino-1,1'-

anthraquinoncyle PF-060 solved in alkyd lacquer

Цветовые ха-	Полный тон в	Разбеливание в лаке марки ПФ-060 с TiO ₂				
рактеристики	лаке ПФ-060	I	4	Б		
накрасок		1:1	1:40	1:1	1:40	
Х	10,3	45,7	62,8	34,6	64,5	
Y	10,2	40,7	62,3	33,4	66,2	
Ζ	4,3	7,1	36,4	7,8	35,0	
L	38,3	70,0	83,1	64,5	85,1	
а	4,5	21,5	8,7	10,2	3,8	
b	25,4	67,2	31,5	55,5	36,7	
ΔE	20,3	21,5	9,0	13,6	5,8	
ΔL	-5,7	67,2	2,9	-4,8	5,0	
ΔC	-14,8	21,4	-7,0	7,3	-2,8	

Примечание: X, Y, Z – координаты цвета; L, a, b – координаты цветности; ΔE – полное цветовое различие; ΔL – различие по светлоте; ΔC – различие по чистоте тона Note: *X, Y, Z – coordinates of color; L, a, b – coordinates of chromaticity; ΔE – complete colour difference; ΔL – difference on a clarity; ΔC – difference on the cleanness of tone

В табл. 2 приведены колористические показатели накрасок из механических смесей исходных компонентов и твердых «сплавов» при разных соотношениях компонентов. Из табл. 2 видно, что с изменением красящей способности твердых «сплавов» изменяются также оттенок и чистота тона по сравнению с механическими смесями. Такие изменения колористических показателей в

Таблица 2

Цветовые характеристики накрасок из образцов твердого «сплава» и механической смеси, рассчитанные из спектров отражения *Table 2.* Colour parameters of samples painted by solid «alloy» and mechanical mixture calculated from reflec-

tion spectra							
Моли ное соотноше Колористические показатели об							
	разцов твердого	«сплава» с накра-					
пис компонентов в	сок (разбелива	ние1:20 с ZnO) в					
и тверлом «сплаве»	сравнении с обр	азцами механиче-					
из соединений Ши	ской	смеси					
IV $R=R'=C_{c}H_{c}$	Красящая спо-	Доминирующая					
IV, K K C6115	собность, %	длина волны, λ _{дом.}					
1:1	105,8	577,3/566,8					
1:2	107,5	586,2/575,7					
1:3	112,2	588,0/577,5					
1:5	116,3	596,7/586,2					
1:7	115,8	603,3/592,8					
1:10	113,6	608,9/597,5					
2:1	109,9	553,1/542,6					
3:1	108,5	547,5/536,0					
5:1	10,79	541,3/530,8					
7:1	106,6	550,6/439,3					
10:1	106,0	575,2/564,6					

Примечание: красящая способность соответствующего образца механической смеси принята за 100%; оттенок и чистота тона рассчитывались по шкале равноконтрастной системы CIELAB; $\lambda_{дом.}$ накрасок из образцов твердого «сплава» и механической смеси – числитель и знаменатель соответственно

Note: dyeing ability of the proper sample of mechanical mixture is accepted as 100%; a tint and cleanness of tone was culculated on the scale of the CIELAB system; λ_{dom} of samples from solid «alloy» and samples from mechanical mixture – numerator and denominator, respectively

Таблица 3

Изменение интенсивности накрасок после облучения на приборе «Ксенотест-450» *Table 3.* Change in an intensity of dyies after irradiations on the device «Venotest-450»

tions on the device «Achotest-450»							
Пигментный компонент в мольном соотноше-	Относительная интенсивность накраски (%) при продолжи- тельности облучения (ч)						
ний 1.1	30	50	85	110			
Твердый «сплав» на основе компонентов (I) и (II)	100	98	98	96			
Механическая смесь на основе компонен- тов (III) и (IV)	98	93	89	88			

Примечание:* за эталон (100%) принят образец пленки, который сохранялся в затемненном месте

Note:* the sample of film which was kept in black-out place was used as a standard

твердых «сплавах» по сравнению с механическими смесями обусловлены образованием новой хи-

Кафедра экологии

мической структуры пигментных частиц с увеличенной степенью кристалличности, подтверждаемой методами рентгенографии, дериватографии и спектроскопии (рис. 2–4).

Для изучения светостойкости накраски были подвержены световому облучению на приборе «Ксенотест-450». Эталоном служили накраски, хранящиеся в затемненном месте. Как видно из табл. 3, интенсивность окраски пленок, окрашенных твердыми «сплавами», практически не зависит от времени экспозиции под ультрафиолетовым излучением, что позволяет сделать вывод о повышенной светостойкости исследуемых пигментных твердых «сплавов» по сравнению с механическими смесями.

Аналогичные результаты получены также для накрасок на основе твердых сплавов из смеси 4,4'-диацетиламино-1,1'-диантрахинонила и 2,2'диацетиламино-1,1'-диантрахинонила, а также из смеси 4,4'-диформиламино-1,1'-диантрахинонила и 2,2'-диформиламино-1,1'-диантрахинонила [8] с улучшенными колористическими показателями, равнозначными снижению расходов на дорогостоящие пигментные красители в лакокрасочных композициях.

ЛИТЕРАТУРА

 Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 5. Пер. с англ. / Под ред. Л.С. Эфроса. Л.: Химия. 1977. 432 с.;

Venkataraman K. Chemistry of synthetic dyes. / Ed., L.S. Efros, L.: Khimiya, 1977. V. 5, 432 p. (in Russian).

- Европейский патент 0042816 Швейцария // Изобретения в СССР и за рубежом. 1983. № 5. С. 22; Eur. Patent N 0042816. Switzerland. // Izobreteniya v SSSR I za rubezhom. 1983 N 5. P. 22 (in Russian).
- Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир. 1972. 248 с.; Lipson G., Stypl G. Interpretation of powder X-ray patterns. M.: Mir. 1972. 248 p. (in Russian).
- Китайгородский А.И. Строение органического вещества. М.: Наука. 1980. 312 с.; Kitaiygorodskiy A.I. Structure of organic matter. М.: Nauka. 1980. 312 р. (in Russian).
- Зевин Л.С. Количественный рентгенографический фазовый анализ. М.: Недра. 1974. 184 с.;
 Zevin L.S. The Quantitative X-ray phase analysis. М.: Nedra. 1974. 184 p. (in Russian).
- Кошелев В.И. // ЖПХ. 1987. № 3. С. 596-599; Koshelev V.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1987. N 3. P. 596-599 (in Russian).
- А.С. 257894 (ЧССР). 1989. // Изобретения в СССР и за рубежом. 1989. № 2. С. 12; Invention certificate of CSSR N 257894. // Izobreteniya v SSSR I za rubezhom. 1989 N 2. P. 12 (in Russian).
- Мороз А.В., Тюпало Н.Ф. Патент Украины № 72983. 2012. // Б.И Украины. № 17. 2012. 6 с.;
 Moroz A.V., Tyupalo N.F. Ukraina Patent N 72983. // B.I.Ukrainy. 2012. 6 p. (in Russian).

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2013 том 56 вып. 8

В.А. Бадоев, М.В. Волков, М.Ю. Таршис, А.И. Зайцев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: mutarshis@yahoo.com

Определены идентификационные коэффициенты модели порционного измельчения сыпучих материалов в шаровой мельнице. Осуществлена статистическая проверка соответствия экспериментальных данных теоретическому распределению.

Ключевые слова: измельчение, удельная поверхность, статистическая проверка, распределение

Шаровые мельницы широко используется в различных отраслях химической промышленности для тонкого измельчения сыпучих материалов. В данной работе исследуется процесс измельчения старого асфальтобетона в шаровой барабанной мельнице. Как и в работе [1] для описания процесса измельчения используется подход с применением функций измельчения: F(y, t) – интегральной функции распределения частиц по размерам; S(x) – селективной функции измельчения, которая является весовой долей частиц размером x, измельченных за единицу времени и B(y, x)– распределительной функции измельчения. Две последние функции согласно [2]:

$$S(\overline{x}) \cdot t = -2, 3 \cdot \lg[\Delta F^*(\overline{x}, t)] \tag{1}$$

$$B(y, \bar{x}) \cdot t = F^*(y, t) / (1 - \Delta F^*(\bar{x}, t))$$
(2)

где \bar{x} – средний размер частиц данной фракции; $\Delta F^*(\bar{x},t)$ – весовая доля материала, остающегося на сите с размером, соответствующим нижней границе крупности данной фракции; $F^*(y, t)$ – весовая доля измельченного материала, приходящаяся на фракцию с нижней границей крупности, которая соответствует ситу с размером *y*, *t* – время измельчения. При выводе формул (1), (2) считается, что частицы не подвергаются повторному измельчению.

С другой стороны, анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в общем случае, функции измельчения могут быть описаны выражениями [3]:

$$B(y,x) = \begin{cases} \left(\left(1 - e^{-(y/x)} \right) / \left(1 - e^{-1} \right) \right)^k, y \le x & \text{if } S(x) = \alpha x, \\ 0, y > x \end{cases}$$

rge $0 \le S(x) \le 1.$ (3)

Идентификация параметров k, α может быть выполнена при известном решении кинетического уравнения, описывающего процесс порционного измельчения [1]:

$$\frac{\partial F(y,t)}{\partial t} = \int_{y}^{x_{\text{max}}} \frac{\partial F(x,t)}{\partial x} S(x) B(y,x) dx.$$
(4)

Для идентификации параметров k, α вычислим удельную поверхность измельченного материала по формуле [4]:

$$S^{\nu 0}(t) = 6 \sum_{i=1}^{n} \frac{k_{\phi i} p_i(t)}{\rho_{\scriptscriptstyle M} \overline{y}_i},$$
 (5)

где n – число фракций, определяемое ситовым анализом; $k_{\phi i}$ – коэффициент формы частиц данной фракции; $p_i(t)$ – вероятность попадания частиц в интервал размеров y_i , y_{i+1} данной фракции; $\overline{y_i}$ – средний размер частиц фракции; $\rho_{\rm M}$ – плотность материала.

Вероятность попадания частиц в интервал *y_i*, *y_{i+1}*:

$$p_i(t) = F(y_{i+1}, t) - F(y_i, t), \qquad (6)$$

где функция распределения частиц по размерам $F(y_i, t)$ является решением уравнения (4).

Средний размер частиц на интервале может быть оценен средним значением:

$$\overline{y_i} = \left(y_i + y_{i+1}\right) / 2. \tag{7}$$

Средний размер измельченных частиц:

$$\overline{y} = \sum_{i=1}^{n} p_i(t) \overline{y}_i , \qquad (8)$$

где величина $p_i(t)$ определяется формулой (6).

Анализ зависимостей, определяющих изменения удельной поверхности и среднего размера частиц измельченного материала с течением времени, показывает, что они достаточно хорошо описываются уравнениями прямых. Зная значения угловых коэффициентов, легко рассчитать параметры k, α в выражении (3).

Экспериментальные исследования процесса измельчения проводились в барабанной шаровой мельнице диаметром 900 мм с диаметром шаров 90 мм. Коэффициент загрузки составлял 0.6. Измельчался старый асфальтобетон. В ходе эксперимента отбирались образцы общей массой 1 кг, после 30 секунд, 60 секунд и 90 секунд времени измельчения. После рассева определялись статистические значения массы частиц $m_i(t)$, лежащих в интервале (y_i , y_{i+1}), и теоретические значения массы частиц $\tilde{m}_i(t)$, принадлежащих этому интервалу.

Статистическая проверка соответствия экспериментальных данных по измельчению старого асфальтобетона в шаровой мельнице теоретическому распределению ($\kappa = 0,99$, $\alpha = 93$ м), осуществлялась по критерию Пирсона χ^2 [5]. Использование этого критерия в случаях, когда мерой случайности является не число частиц, а их масса, имеет свои особенности. Это связано с тем, что массовая доля частиц определяется не по формуле классической вероятности.

Весь диапазон размеров частиц разбивался на 7 интервалов в соответствии с конкретными размерами при ситовом анализе. Определим теоретическое значение массы частиц, принадлежащих интервалу (y_i , y_{i+1}):

$$\tilde{m}_i(t) = MP_i(t), \tag{9}$$

где M – общая масса измельченных частиц; $P_i(t)$ – вероятность попадания размера частиц в интервал размера частиц (y_i , y_{i+1}) определялась по формуле (6). После этого определялись статистические значения массы частиц $m_i(t)$, лежащих в интервале (y_i , y_{i+1}). По найденным теоретическим и статистическим данным рассчитаем значение величины χ^2

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{7} \frac{(m_{i}(t) - \tilde{m}_{i}(t))^{2}}{\tilde{m}_{i}(t)} \,. \tag{10}$$

По заданному числу интервала определим число степеней свободы [5]. Так как искомое распределение имеет два определяемых параметра, то получаем

$$v = \kappa - 2 = 7 - 2 = 5, \qquad (11)$$

где к – число интервалов.

По вычисленным значениям χ^2 и числу степеней свободы определим вероятность случайного совокупного расхождения между теоретическими и статистическими данными по таблице распределения χ^2 [5].

В таблице приведены расчетные значения массы $\tilde{m}_i(t)$, значения массы $m_i(t)$, определенные опытным путем, и значения критерия χ^2 .

Кафедра теоретической механики

Сопоставление расчетных ($\tilde{m}_i(t)$) и опытных $m_i(t)$

Таблииа

распределений масс по критерию χ^2 *Table*. Comparison of calculated ($\tilde{m}_i(t)$) and experi-

mental $m_i(t)$	distributions	of weights	on χ ²	criterion
-----------------	---------------	------------	-------------------	-----------

Размер частиц	Расчетная масса $ ilde{m}_i(t)$, г		Опытная масса <i>m_i(t)</i> , г		Значения критерия χ ²				
(MM)		Время, с							
	30	60	90	30	60	90	30	60	90
0,071	37	53	69	33	55	73			
0,14	45	59	72	39	63	75			
0,315	84	115	142	91	118	146		1,66	1,41
0,63	233	256	273	235	253	268	1.02		
1,25	231	243	241	235	240	238	1,92		
2,5	233	199	162	231	195	160			
5	107	66	39	108	64	36			
10	30	9	3	28	12	4			

В соответствии с вычисленными значениями критерия χ^2 и числом степеней свободы v=5 доверительная вероятность оказалась лежащей в интервале (0,9; 0,95). Это позволяет сделать вывод о соответствии статистических данных теоретическому распределению, с доверительной вероятностью превышающей 0,9.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Brozek M., Maczka W., Tumidajski T. Model matematyczne procesow rozdrabniania. Krakow: 1995. 75 p.;
- Гарднер Р.П. Исследование измельчения в мельнице периодического действия// Труды Европейского совещания по измельчению. М.: Изд-во литературы по строительству. 1966. С. 219-232;
 Gardner R.P. Research of grinding in a mill of periodic ac-

tion// Proceedings of European Conference on Grinding. М.: Izdat. literatury po stroitelstvu. 1966. Р. 219-232 (in Russian). **Лупанов А.П., Басов А.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим.

- Лупанов А.П., Басов А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 2. С. 108-110; Lupanov A.P., Basov A.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 2. P. 108-110 (in Russian).
- Лупанов А.П., Басов А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 122-124; Lupanov A.P., Basov A.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 2. P. 122-124 (in Russian).
- Митропольский А.К. Техника статистических вычислений. М.: Наука. 1971. 576 с.;
 Mitropolski А.К. Technique of statistical calculations. М.: Nauka. 1971. 576 p. (in Russian).
А.Б. Капранова, М.Н. Бакин, А.Е. Лебедев, А.И. Зайцев

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРА ВОССТАНОВЛЕНИЯ УДАРНО-ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОТОКОВ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД С НАКЛОННЫМ ОТБОЙНИКОМ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: kap@yars.free.net, bmn-town@yandex.ru, xe666@mail.ru, zaicevai@ystu.ru

Предложен способ определения параметра восстановления для усредненных скоростей разреженных потоков твердых частиц смешиваемых сыпучих материалов при ударе об отбойную поверхность с помощью установленной опытной зависимости между углами распыла описанных потоков и углом наклона отбойника с учетом конструктивных и режимных параметров барабанного смесителя с гибкими элементами.

Ключевые слова: параметр восстановления, ударное взаимодействие, твердый дисперсный материал, разреженный поток, смешивание, отбойник, угол распыла, угол падения, угол отражения, параметры смесителя

Совершенствование процесса смешивания твердых дисперсных сред в устройствах ударного действия, как одного из способов получения однородной смеси, связано с описанием механизма поведения образующихся разреженных потоков исходных сыпучих компонентов. Кроме параметров самого смесителя, как конструктивных, так и режимных, на качество готовой продукции существенно влияют физико-механические свойства и состояние указанных сред. Отражением последних показателей при ударном взаимодействии с отбойной поверхностью составляющих частиц смешиваемых потоков является параметр восстановления, соответствующий усредненным скоростям указанных разреженных факелов прямого и обратного направлений [1]. Идентификация этой динамической характеристики при описании смешивания сыпучих материалов требует разработки метода ее определения. Это связано, в первую очередь, с необходимостью при моделировании процесса смешивания выполнить оценку усредненной скорости отраженного потока частиц для каждого из компонентов.

Рассматриваемая технологическая операция смешивания реализуется в аппарате ударного действия, в котором барабан с гибкими элементами подхватывает движущиеся по горизонтальной ленте слои смешиваемых компонентов (i=1,...,q), и разбрасывает их частицы в направлении наклонной отбойной поверхности (рис. 1).

По аналогии с классическим определением параметра восстановления при упругом ударе тела о преграду с углами падения γ_1 и отражения γ_2 из курса теоретической механики [2] искомый параметр k_v рассчитывается для усредненных скоростей потоков ($u_{i(0)us}$ – для налетающих факелов и $u_{i(1)us}$ – для отраженного) по формуле

$$k_{y} = \sin \gamma_{2} / (\sin \gamma_{1}) \tag{1}$$



Рис. 1. Схема ударного взаимодействия сыпучих материалов с отбойной поверхностью: *1* – слои сыпучих компонентов; *2* – лента; *3* – гибкие элементы на барабане; *4* – отбойник; *5* –дисперсная смесь

Fig. 1. Scheme of shock interaction of bulk materials with bump surface: *I* - layers of bulk components; 2 - tape; 3 - flexible elements on the drum; 4 - bump; 5 - dispersed mixture

Согласно расчетной схеме ударного взаимодействия сыпучих материалов с наклонным отбойником, к основным параметрам смесителя (помимо угловой скорости вращения барабана и линейной скорости движения горизонтальной ленты) можно отнести следующие: α и ψ – углы распыла факелов и наклона отбойной поверхности; L=AD – расстояние между точкой A с минимальным зазором била барабана и лентой, а также точкой D пересечения образующей отбойника с линией движения горизонтальной ленты. Кроме того, потоки налетающих и отраженных частиц разнородных компонентов на рис. 1 заменены на прямолинейные траектории вследствие выполненного их усреднения.

Пусть центр предполагаемого падения усредненного налетающего потока компонентов частиц находится на высоте h от горизонтальной ленты (в точке C, рис. 1). При $\psi = \pi/2$ для порошковых компонентов точка C практически лежит на пересечении высоты h и усредненного вектора перемещений для всех налетающих факелов (от точки A до C), расположенного под углом α к ленте. В соответствии с опытными испытаниями описанной установки определена связь между углами: распыла α ; наклона отбойной поверхности ψ ; а также углом μ , равным углу *АОС* в виде зависимости $\zeta = (\alpha + \psi)/\mu$, где ζ – экспериментальная константа.

Геометрически высота h, а также искомые углы γ_1 и γ_2 при введении $C_l = \cos(\alpha - \mu) \cos^{-1} \alpha$ и $C_l = L/h$ -сtg ψ определяются с помощью выражений

$$h = L \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} (\pi / 2 - \alpha - \mu) \times$$
(2)

$$\times [\sin\psi\sin(\alpha + \mu)] [\sin(\pi - \psi - \alpha - \mu)]^{-1},$$

$$\sin\gamma_{1} = C_{1} [1 - tg^{2}(\psi - \gamma_{2})]^{1/2} \cos(\psi - \gamma_{2}), \quad (3)$$

$$\sin \gamma_2 = \{ [C_2 + tg(\psi - \gamma_2)] \cos \psi - (3) \}$$

$$-C_{1}[1-tg^{2}(\psi-\gamma_{2})]^{1/2}\}\cos(\psi-\gamma_{2}).$$

С целью получения упрощенных оценочных выражений для искомых углов падения и отражения, облегчающих соответствующий инженерный расчет, выполним линеаризацию выражения (2). После разложения в ряд Тейлора величин, находящихся в правой части выражения (2) и зависящих от разности углов ($\psi - \gamma_2$), в окрестности $\psi = \pi$ в пренебрежении квадратичными членами, а также некоторых преобразований формулы (3) с учетом приближений для γ_2 имеем

$$\sin \gamma_1 = C_2 [1 - C_2 (\pi - \psi)]^{-1}$$
 (4)

$$\sin \gamma_2 = [2(1+C_2)]^{-1} [C_1(\pi-\psi) - (C_2 + \pi - \psi) \cos \psi].$$
(5)

Итак, выражение (1) задает искомую величину для коэффициента восстановления $k_v = k_v$ (α , ψ , L), вычисляемую с помощью формул (4) и (5) для углов падения γ_1 и отражения γ_2 , усредненных скоростей потоков $u_{i(0)us}$ и $u_{i(1)us}$ в зависимости от опытных данных для угла распыла α , а также режимного (угла наклона отбойной поверхности ψ) и геометрического (расстояния от вала до стенки отбойника L) параметров установки. В качестве примера выполнен расчет указанных величин при L=0,45 м; $\zeta = 3,6$ (таблица, рис. 2) при смешивании каолина ГОСТ 21235-75 и технического углерода П803 ГОСТ 7885-86.

Таблица 1 Результаты расчета характеристик потока при ударном взаимодействии Calculation results of flow parameters at impact

interaction				
N⁰	1	2		
α, рад	0,698	0,698		
ψ, рад	0,7853	1,308		
<i>h</i> , 10 ⁻¹ м	1,279	1,951		
<i>ү</i> ₁ , рад	0,339	0,485		
<i>ү</i> ₂ , рад	0,060	0,481		
k_{v}	0,1807	0,980		



Рис. 2. Зависимости основных характеристик усредненных скоростей потоков от углов - распыла α и наклона ψ : а $-\gamma_1(\alpha, \psi), \, \delta - \gamma_2(\alpha, \psi), \, B - k_y(\alpha, \psi)$

Fig. 2. Dependence of basic characteristics of average flow rates on the angles - spray α and pitch ψ : a $-\gamma_1(\alpha, \psi)$, $\delta - \gamma_2(\alpha, \psi)$, B $- k_{\nu}(\alpha, \psi)$

Анализ полученных зависимостей основных характеристик усредненных скоростей потоков $\gamma_1(\alpha, \psi), \gamma_2(\alpha, \psi), k_v(\alpha, \psi)$ позволяет заключить, что при углах распыла, превышающих некоторое его критическое значение α_k , с возрастанием угла наклона отбойной поверхности ψ на всем указанном промежутке его изменения $\psi_0 \le \psi \le 90^\circ$ происходит рост угла падения γ_1 , например, это наблюдается при $\alpha = 40^\circ = 0,698$ (таблица, рис. 2, *a*).

Однако при значениях $\alpha < \alpha_k$ с одновременным увеличением угла наклона отбойной поверхности можно заметить, что γ_1 растет только первоначально до некоторого критического значения ψ_k , а в дальнейшем в промежутке $\psi_k \le \psi \le 90^\circ$ угол падения γ_1 убывает. Данный факт накладывает некоторые условия на угловую скорость вращения барабана, так как именно от нее зависит угол рас-

пыла смешиваемых компонентов. Идентичность характеров изменения угла отражения γ_2 и коэффициента k_v (рис. 2, δ , e) определяется величиной угла распыла α , поскольку с его изменением происходит либо увеличение значений величин γ_2 и k_v (при $\psi_k < \psi \le 90^\circ$), либо – их снижение (при $\psi_0 \ge \psi > \psi_k$).

Полученные выражения (4), (5) для расчета параметра восстановления, согласно (1), могут быть использованы при стохастическом моделировании процесса ударного смешивания твердых дисперсных сред в барабанном устройстве с гибкими элементами, в том числе, при учете вторичных столкновений частиц разреженных потоков.

Таким образом, приведенные на рис. 2 данные в соответствии с выражениями (1), (4), (5) устанавливают функциональную связь между конструктивными параметрами барабанно-

Кафедра теоретической механики

ударного смесителя (углом наклона отбойника ψ и углами распыла α для каждого потока частиц) с искомыми характеристиками процесса – коэффициентом восстановления (в трактовке параметра преломления), углами падения и отражения для усредненных потоков смешиваемых компонентов при ударном взаимодействии с отбойной поверхностью.

ЛИТЕРАТУРА

- Капранова А.Б., Лебедев А.Е., Бытев Д.О., Зайцев А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 6. С. 99-101;
 Каргапоvа А.В., Lebedev А.Е., Bytev D.O., Zaiytsev А.I. // Izv. Vyzzh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 6. P. 99-101 (in Russian).
- Бутенин Н.В., Лунц Я.Л., Меркин Д.Р. Курс теоретической механики. М.: Наука. 1979. Т. 2. 544 с.; Butenin N.V., Lunts Ya.L., Merkin D.R. Course of theoretical mechanics. М.: Nauka. 1979. V. 2. 544 p. (in Russian).

УДК 621.867.4-492.2

А.Е. Лебедев, А.И. Чадаев

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА УДАРНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СУСПЕНЗИИ В ЩЕТОЧНОМ АППАРАТЕ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: xe666@mail.ru, aleksandr_yar@list.ru

На основе вероятностного подхода составлено математическое описание процесса ударного разделения суспензии в щеточном аппарате. Полученное выражение дифференциальной функции распределения числа частиц по размерам может быть использовано для оценки состава твердой фракции сгущенной фазы суспензии.

Ключевые слова: процесс, разделение, поток, диаметр, суспензия, вероятность, частица

Одним из эффективных способов разделения неоднородных систем, содержащих твердую фазу, является метод ударного разделения [1-4]. Применение данного способа позволяет при невысоких энергозатратах и значительной производительности разделять на жидкую и твердую фазы такие виды суспензий, разделение которых на большинстве существующего оборудования затруднено или невозможно.

Наличие случайных факторов в процессе описанного ударного взаимодействия разрежен-

ного потока суспензии с отбойником, таких как неупорядоченность движения твердых частиц, неравномерность распределения их объемной плотности, взаимные и вторичные их столкновения в отраженном и набегающем потоках, требуют вероятностного подхода [1] к решению задачи.

Расчетная схема процесса ударного разделения суспензий в щеточном разделителе приведена на рис. 1.



Рис. 1. Расчетная схема ударного взаимодействия дисперсного потока суспензии с неподвижным наклонным отбойником. Здесь 1 - набегающий поток, 2 - отраженный поток сгущенной суспензии, 3 - поток осветленной фазы, 4 - распылительный элемент, 5 – отбойник

Fig. 1. Calculation scheme of shock interaction of the dispersed flow of suspension. Here: 1 – attack flow, 2 – reflected flow of condensed suspension, 3 - flow of cleared phase, 4 - spray-type device, 5 - bump stop

Согласно вероятностному подходу, распределение числа частиц сгущенной (отраженной) фазы dN₂ в элементе фазового объема по диаметрам D2 экспоненциально убывает в зависимости от стохастической энергии частицы Е2, имеющей три составляющие - кинетическую, поверхностную и энергию гидродинамического взаимодействия [3]:

$$dN_{2} = A_{2} \exp\left(-E_{2}/E_{02}\right) d\Gamma_{2} , \qquad (1)$$

$$E_2 = mv_2^2 / 2(1 + tg^2(\phi))$$
(2)

 $\pi\sigma D_2^2 + c \cdot h \cdot v_2.$

Индекс «2» указывает на принадлежность величины к отраженному потоку.

Перейдем от параметров D₂ и v₂ к безразмерным величинам:

$$\mathcal{A}_2 = D_2 / D_{0,} W_2 = v_2 / v_0 . \tag{3}$$

Тогда выражение для энергии примет вид:

$$E_{2} = \frac{\rho \pi \mathcal{A}_{2}^{3} D_{0}^{3} W_{2}^{2} v_{0}^{2} \left(1 + tg^{2} \left(\varphi_{2}\right)\right)}{12} + \pi \mathcal{A}_{2}^{2} \sigma D_{0}^{2} + c \cdot h W_{2} v_{0}$$

$$(4)$$

Здесь φ_2 – угол рассеивания частиц в отраженном потоке (рад), *h* – толщина пленки жидкости, стекающей по поверхности отбойника (м), v₂ - скорость частиц твердой фазы в отраженном потоке (м/с), с - коэффициент, зависящий от свойств жидкой фазы (с·Н/м), *р* – плотность твердых частиц (кг/м³), σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкой фазы (н/м).

Параметр A_2 в формуле (1) определяется из условия нормировки:

$$N_2 = \int_{\Gamma_2} dN_2 \tag{5}$$

Энергетическая константа Е₀₂, соответствующая мере энергии системы твердых частиц в отраженном потоке суспензии в выражении (1), определяется из уравнения энергетического баланса в момент удара налетающего потока суспензии о наклонную поверхность отбойника:

$$E_{pl} = E_{p2} + E_{p3} \tag{6}$$

В этом выражении E_{p1} – энергия потока твердых частиц, налетающих на отбойную поверхность, *Е*_{*p*2} и *Е*_{*p*3} – энергии системы твердых частиц сгущенной и осветленной фазы после удара соответственно:

$$E_{pl} = \sum_{\delta=1}^{W} \frac{m_{\delta} v_{1\delta}^2}{2}, E_{p3} = \sum_{\delta=1}^{W} \frac{m_{\delta} v_{3\delta}^2}{2}, \quad (7)$$

$$E_{p2} = \int_{\Gamma_2} E_2 dN_2 , \qquad (8)$$

 $v_1 = v_3. \qquad (9)$

где

Здесь v1 – скорость частиц налетающего факела суспензии без учета флуктуаций их движения (м/с), v3 - скорость частиц осветленного потока б-й фракции (м/с), W – число фракций твердой фазы по гранулометрическому составу.

 $v_1 = v_3$.

Тогда при
$$d\Gamma = dv_2 d\varphi_2$$
 получим:
 $f_2(\mathcal{A}_2) = -A_2 \exp(-Y_1/Y_2)Y_5^{-1}Y_6 \times (\varphi_{2\max} - \varphi_{2\min})Y_7$ (10)

Здесь величины $Y_1 - Y_6$, вводятся для удобства представления выражения $f_2(\mathcal{A}_2)$ и определяются из (11)-(17):

$$Y_{1} = \frac{\pi^{2} \mathcal{I}_{2}^{5} D_{0}^{5} \sigma \rho - 3c^{2} h^{2}}{E_{02} \pi \mathcal{I}_{2}^{3} \rho D_{0}^{3}} , \qquad (11)$$

$$Y_2 = E_{02} \pi \mathcal{I}_2^3 \rho D_0^3 , \qquad (12)$$

$$Y_{3} = \sqrt{3} \mathcal{A}_{2}^{3} D_{0}^{3} v_{0} \pi \rho, \qquad (13)$$

$$Y_4 = E_{02} \mathcal{A}_2 D_0 \sqrt{\pi \mathcal{A}_2 \rho D_0 / E_{02}} , \qquad (14)$$

$$Y_{5} = N_{2} \mathcal{A}_{2} \sqrt{\mathcal{A}_{2} \rho D_{0} / E_{02}}, \qquad (15)$$

$$Y_6 = erf\left(\frac{3Y_3W_{2min} + 6c \cdot h}{Y_4}\right) -, \qquad (16)$$

$$-erf\left(\frac{3Y_{3}W_{2max} + 4c \cdot h}{Y_{4}}\right),$$

$$Y_{7} = erf\left(\left(Y_{3}W_{2min} + 6c \cdot h\right)Y_{4}^{(-1)}\right) - \frac{1}{2}erf\left(\left(Y_{3}W_{2max} + 3c \cdot h\right)Y_{4}^{(-1)}\right).$$
(17)

Число твердых частиц N₂ для сгущенной фазы можно найти из экспериментальных данных по разделению суспензий, содержащихся в работе [3].

С целью проверки адекватности составленного математического описания опытным данным был проведен цикл опытов по ударному разделению суспензий щеточным разделителем [3, 4].

Сравнение теоретических и экспериментальных данных по разделению водопесчаных суспензий представлено на рис. 2.



Рис. 2. Дифференциальные функции распределения твердых частиц по диаметрам для щеточного распылителя Fig. 2. Differential distribution function of solid particles on diameters for brush sprayer

Здесь $f_2(D_2)$ – дифференциальная функция распределения числа частиц отраженного потока суспензии (сгущенной фазы) по диаметрам (м⁻¹), $f_3(D_3)$ – дифференциальная функция распределения числа частиц стекающего по отбойной поверхности потока суспензии (осветленной фазы) по диаметрам (м⁻¹) [4]. Точками на рисунке показаны опытные данные, сплошными линиями – расчетные кривые.

Кафедра теоретической механики

Незначительное расхождение, не превышающее 10%, теории с экспериментом объясняется тем, что опыты проводились на установке открытого типа, в которой при вращении щеточного распылителя формировались воздушные потоки, влияющие на процесс движения частиц в потоках.

ЛИТЕРАТУРА

 Капранова А.Б., Лебедев А.Е., Бытев Д.О., Зайцев А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 6. С. 99-101; Каргапоvа А.В., Lebedev А.Е., Bytev D.O., Zaiytsev А.I.

// Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004.
 V. 47. N 6. P. 99-101 (in Russian)

- Лебедев А.Е., Капранова А.Б., Никитина Ю.В., Петров А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 106-108;
 Lebedev A.E., Kapranova A.B., Nikitina U.V., Petrov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 106-108 (in Russian)
- Лебедев А.Е. Математическое моделирование процесса разделения суспензий в новом аппарате применительно к их транспортированию. Дис. ... к.т.н. Ярославль: ЯГТУ. 2004. 128 с.;

Lebedev A.E. Mathematical modeling the separation of suspensions in a new apparatus in relation to their transportation. Candidate dissertation on technical sciences. Yaroslavl: YSTU. 2004. 128 p. (in Russian).

 Лебедев А.Е., Капранова А.Б., Зайцев А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 10. С. 87-90;

Lebedev A.E., Kapranova A.B., Zaytsev A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 10. P. 87-90 (in Russian).

Е.С. Сливченко, А.П. Самарский, В.Н. Исаев, В.Н. Блиничев

ОЦЕНКА ПРИРОДНОЙ СПОСОБНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ К ФАЗООБРАЗОВАНИЮ

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

Разработана методика экстенсивной и интенсивной оценки природной способности кристаллизационной системы к фазообразованию. Сформулирована задача построения классификации кристаллизационных систем по их способности к образованию новой фазы.

Ключевые слова: кристаллизационная система, ячейка полного смешения, пересыщение, скорость образования кристаллов, скорость роста кристаллов, гранулометрия, классификация

Наука о кристаллизации в настоящее время обладает познавательными возможностями, позволяющими перейти к молекулярно-кинетическому описанию этого процесса. Сформированы прогрессивные подходы к проектированию высокоэффективных кристаллизаторов интенсивного действия и систем управления ими для обеспечения устойчивых режимов работы кристаллизаторов и получения целевых кристаллических продуктов с заданным выходом и гранулометрическим составом. Однако, несмотря на значительные достижения в развитии теории и практики массовой кристаллизации, некоторые ее проблемы остаются мало изученными. Отчасти это связано с отсутствием надежных экспресс-методов экстенсивной и интенсивной оценки природной способности кристаллизационной системы (КС) к фазообразованию.

Целью настоящей работы является постановка задачи построения классификации КС по их природной способности к образованию новой фазы. Ранее были предприняты попытки построения классификации КС по их устойчивости к пересыщению. Разработанная в [1] классификация является весьма условной и по многим причинам (различия условий исследования, отсутствие анализа экстремумов функционалов КС) не может быть рекомендована для практического использования с целью оптимизации КС.

По результатам многочисленных теоретических и экспериментальных исследований природную способность КС к фазообразованию можно рассматривать, как комплекс термодинамических и кинетических характеристик КС, обусловленных природой и физико-химическими свойствами кристаллизуемого вещества и растворителя, а также характером взаимодействия между ними в процессе кристаллизации. В качестве количественных характеристик природной способности КС к фазообразованию выступают ее основные (скорости образования α и роста β кристаллов) и частные (валовая скорость кристаллизации $\alpha\beta^3$, однородность α/β , дисперсность β/α , чистота $\alpha/\alpha\beta^3$ и плотность упаковки кристаллической решетки $\beta/\alpha\beta^3$ продукционных кристаллов) функционалы.

Анализ природной способности фазообразования КС предполагает рассмотрение ячейки полного смешения (ЯПС) кристаллизатора, как аппаратурно-процессной единицы (АПЕ) кристаллизационной установки. Такой анализ включает в себя следующие этапы:

- идентификация экстремумов функционалов в области варьирования скоростей образования и роста кристаллов по данным физического и численного эксперимента;

- расчет величин и положения экстрему-мов функционалов КС;

- оценка величины и положения экстремумов функционалов с целью определения классификационной принадлежности КС.

Результаты проведенного анализа могут быть использованы для обоснования выбора конструктивного оформления и режимных параметров кристаллизатора полного смешения [2], а также при проектировании аппаратурно-технологического комплекса непрерывного процесса кристаллизации [3] с целью оптимизации управления [4] и улучшения стабильности [5] работы ячейки полного смешения, как аппаратурно-процессной единицы.

Предлагаемая методика базируется на классической теории образования новой фазы.

ЭКСТЕНСИВНАЯ ОЦЕНКА ПРИРОДНОЙ СПОСОБНОСТИ КС К ФАЗООБРАЗОВАНИЮ

Формализация задачи оценки природной способности КС к образованию новой фазы предполагает использование некоторой адекватной математической модели кинетики процесса для получения конечных выражений основных и частных функционалов КС.

Школами Таммана и Данилова, а также в ходе более поздних исследований получен обширный экспериментальный материал, подтверждающий принципиальную справедливость классической теории образования новой фазы Френкеля [6]. Согласно этой теории унифицированные выражения для скоростей α и β имеют вид [7]:

$$\alpha = L \exp\left(-\frac{A_{\alpha} + D_{\alpha} \frac{T_0^2}{\Delta T^2}}{T_0 - \Delta T}\right), \qquad (1)$$
$$\beta = B \exp\left(-\frac{A_{\beta} + D_{\beta} \frac{T_0}{T_0 - \Delta T}}{T_0 - \Delta T}\right), \qquad (2)$$

где
$$A_{\alpha} = \frac{\Delta E_{\alpha}}{R};$$
 $D_{\alpha} = \frac{16\pi\sigma^2 M^2 N_0}{3\rho^2 q^2 R};$ $A_{\beta} = \frac{\Delta E_{\beta}}{R};$

 $D_{\beta} = \frac{\pi \sigma^2 M^{4/3} N_0^{2/3}}{\rho^{4/3} qR}; \Delta E_{\alpha}$ и ΔE_{β} – энергии актива-

ции процессов образования и роста кристаллов; R – универсальная газовая постоянная; T_0 и T – температуры равновесия и фазового перехода; σ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз, усредненное по всем граням кристалла; M – молекулярная масса продукта; N_0 – число Авогадро; q– мольная теплота кристаллизации; ρ – плотность вещества кристаллов и $\Delta T = T_0 - T$ – переохлаждение КС.



Рис. Качественный характер зависимостей скоростей образования (α) и роста (β) кристаллов от переохлаждения Fig. The qualitative character of dependencies of formation (α) and growth (β) crystal rates on overcooling

Выражения (1) и (2) являются функциями двух переменных – T_0 и ΔT , поскольку величины

 A_{α} , D_{α} , A_{β} , и D_{β} , а также предэкспоненциальные множители L и B являются физико-химическими константами данной КС и практически не зависят от температуры фазового перехода и переохлаждения. При этом необходимо отметить, что практический интерес представляет анализ соотношений (1) и (2), как функций ΔT .

Типичный вид зависимостей α и β от ΔT представлен на рисунке.

Положение и величину максимумов зависимостей α и β от ΔT можно вычислить, как:

$$T_{\max\alpha} = \frac{2T_0}{a},$$
 (3)

$$\alpha_{\max} = L \exp\left[-\frac{4A_{\alpha}a + D_{\alpha}a^3}{4T_0(a-2)}\right], \qquad (4)$$

 $T_0 = const$

$$T_{\max\beta} = \frac{T_0}{b},$$
 (5)

$$\beta_{\max} = B \exp\left[-\frac{A_{\beta}b + D_{\beta}b^2}{T_0(b-1)}\right], \quad (6)$$

$$T_0 = const$$

гле

$$a = \psi^2 + \frac{1}{\psi^2} + 1,$$
 (7)

$$b = \sqrt{\frac{A_{\beta}}{D_{\beta}} + 1} + 1 , \qquad (8)$$

$$\psi = \sqrt[3]{\sqrt{\frac{A_{\alpha}}{D_{\alpha}} + \sqrt{\frac{A_{\alpha}}{D_{\alpha}} + 1}}}.$$
 (9)

Экстремальный характер зависимостей а и β от ΔT объясняется конкуренцией растущей термодинамической движущей силы процесса и снижающейся подвижности частиц КС с ростом переохлаждения. Необходимо отметить, что для многих КС максимумы температурных зависимостей скоростей а и в находятся на значительном удалении друг от друга. В таких случаях выделение массы кристаллов из КС может быть растянуто во времени [8], но, тем не менее, существует оптимальное значение ΔT , обеспечивающее максимальную скорость образования осадка. С другой стороны, близость или перекрывание экстремумов температурных зависимостей α и β обусловливает возможности получения продукта кристаллизации в аморфном или стеклообразном состоянии.

Анализ температурных зависимостей частных функционалов КС позволяет вычислить значения переохлаждения, оптимальные по соответствующим свойствам продукционных кристаллов. Так, оптимизация процесса по показателю валовой скорости кристаллизации дает следующий результат:

$$\Delta T_{\max(\alpha\beta^{3})} = \sqrt[3]{-\frac{F}{2} + \sqrt{G}} + \sqrt{-\frac{F}{2} - \sqrt{G}} - \frac{2D_{\beta}T_{0}}{A_{\alpha} + 3A_{\beta}}, (10)$$

где

$$F = \frac{2T_0^3}{A_{\alpha} + 3A_{\beta}} \left[\frac{8D_{\beta}^3}{(A_{\alpha} + 3A_{\beta})^2} - \frac{3D_{\beta}(D_{\alpha} - D_{\beta})}{A_{\alpha} + 3A_{\beta}} - D_{\alpha} \right], \qquad \begin{array}{l} \text{Hold } \phi \\ \text{подход} \\ \text{учетом} \\ \text{может } \phi \\ \text{может } \phi \\ \text{может } \phi \\ \frac{1}{A_{\alpha} + 3A_{\beta}} \sqrt{\frac{1}{A_{\alpha} + 3A_{\beta}} \left(D_{\alpha} - D_{\beta} - \frac{4D_{\beta}^2}{A_{\alpha} + 3A_{\beta}} \right)^3} + \left[\frac{8D_{\beta}^3}{(A_{\alpha} + 3A_{\beta})^2} - \frac{3D_{\beta}(D_{\alpha} - D_{\beta})}{A_{\alpha} + 3A_{\beta}} \right]^3 + \left[\frac{1}{A_{\alpha} + 3A_{\beta}} + \frac{1}{A_{\alpha} + 3A_{\beta$$

При оптимизации процесса по показателю однородности или дисперсности продукционных кристаллов величину переохлаждения определяем из соотношения:

$$\Delta T_{\max(\alpha \mid \beta)} = \Delta T_{\min(\beta \mid \alpha)} = \sqrt[3]{-\frac{F}{2} + \sqrt{G}} + \sqrt{-\frac{F}{2} - \sqrt{G}} - \frac{2D_{\beta}T_{0}}{3(A_{\alpha} - A_{\beta})}, \quad (11)$$

где

$$F = \frac{2T_0^3}{A_{\alpha} - A_{\beta}} \left[-\frac{8D_{\beta}^3}{27(A_{\alpha} - A_{\beta})^2} - \frac{D_{\beta}(3D_{\alpha} + D_{\beta})}{3(A_{\alpha} - A_{\beta})} - D_{\alpha} \right],$$

$$\sqrt{G} = \frac{T_0^3}{A_{\alpha} - A_{\beta}} \sqrt{\frac{1}{27(A_{\alpha} - A_{\beta})} \left[3D_{\alpha} + D_{\beta} - \frac{4D_{\beta}^2}{3(A_{\alpha} - A_{\beta})} \right]^3} + \left[-\frac{8D_{\beta}^3}{27(A_{\alpha} - A_{\beta})} \right]$$

Переохлаждение, оптимальное по показателю плотности упаковки кристаллической решетки твердой фазы, рассчитывается, как:

$$\Delta T_{\min(\beta / \alpha \beta^{3})} = \sqrt[3]{-\frac{F}{2} + \sqrt{G}} + \sqrt{-\frac{F}{2} - \sqrt{G}} - \frac{4D_{\beta}T_{0}}{3(A_{\alpha} + 2A_{\beta})}, (12)$$

где

$$F = \frac{2T_0^3}{A_{\alpha} + 2A_{\beta}} \left[-\frac{64D_{\beta}^3}{27(A_{\alpha} + 2A_{\beta})^2} - \frac{2D_{\beta}(3D_{\alpha} - 2D_{\beta})}{3(A_{\alpha} + 2A_{\beta})} - D_{\alpha} \right] \qquad \beta^* = B \cdot \exp \left[-\frac{1}{2T_0^2} - \frac{2D_{\beta}(3D_{\alpha} - 2D_{\beta})}{3(A_{\alpha} + 2A_{\beta})} - D_{\alpha} \right] \qquad \beta^* = B \cdot \exp \left[-\frac{1}{2T_0^2} - \frac{2D_{\beta}(3D_{\alpha} - 2D_{\beta})}{3(A_{\alpha} + 2A_{\beta})} - \frac{1}{2T_0^2} - \frac{2D_{\beta}(3D_{\alpha} - 2D_{\beta})}{3(A_{\alpha} + 2A_{\beta})} - \frac{1}{2T_0^2} - \frac{2D_{\beta}(3D_{\alpha} - 2D_{\beta})}{3(A_{\alpha} + 2A_{\beta})} - \frac{1}{2T_0^2} -$$

, Из приведенных соотношений можно заключить, что влияние температурных условий на положение и величину экстремумов свойств продукционных кристаллов, в основном, определяется соотношением *A/D*, которое, по-видимому, и является основной характеристикой природной способности КС к образованию новой фазы. В связи с этим, предоставляется возможность классификации кристаллизационных систем по силе влияния переохлаждения на величину и положение экстремумов функционалов КС в зависимости от величины соотношения *A/D*.

ИНТЕНСИВНАЯ ОЦЕНКА ПРИРОДНОЙ СПОСОБНОСТИ КС К ФАЗООБРАЗОВАНИЮ

Сравнение поведения КС по их кинетическим параметрам и значениям основных и частных функционалов требует унифицированного подхода к количественному описанию систем с учетом их индивидуальных свойств. Такой подход может быть осуществлен на основе принципа со-

 $\left[\frac{D_{\alpha}^{2} - D_{\beta}}{D_{\alpha}^{2} + 3A_{\beta}} - D_{\alpha}\right]^{2}$ ответственных состояний с использованием вместо абсолютных значений кинетических параметров их относи-

тельных значений, приведенных к некоторым пределам, обусловленным индивидуальностью КС. В качестве таких пределов целесообразно использовать значения экстремумов функционалов КС и соответствующие им переохлаждения. Так, при анализе скоростей образования и роста кристаллов, приведенные переохлаждения запишутся, с учетом (3) и (5) в виде:

$$\omega_{\Delta T \alpha} = \frac{\Delta T}{\Delta T_{\max \alpha}} = \frac{\Delta T \cdot a}{2T_0};$$

$$\omega_{\Delta T \beta} = \frac{\Delta T}{\Delta T_{\max \beta}} = \frac{\Delta T \cdot b}{T_0}.$$
 (13)

При этом появляется возможность оценки

 $\frac{1}{\beta} + \frac{D_{\beta}(D_{\alpha} + 3D_{\beta})}{3(A_{\alpha} - 3A_{\beta})} - D_{\alpha} \Big]^{2}$ интенсивности образования и роста кристаллов для систем, находящихся в соответственных со-

стояниях по движущей силе:

α

И

$${}^{*} = L \cdot \exp\left[-\frac{4\omega_{\Delta T_{\alpha}}^{2} \cdot A_{\alpha}a + D_{\alpha} \cdot a^{3}}{4\omega_{\Delta T_{\alpha}}^{2} \cdot T_{0}(a - 2\omega_{\Delta T_{\alpha}})}\right], \qquad (14)$$
$${}^{\beta}{}^{*} = B \cdot \exp\left[-\frac{\omega_{\Delta T_{\beta}} \cdot A_{\beta} \cdot b + D_{\beta} \cdot b^{2}}{\omega_{\Delta T_{\beta}} \cdot T_{0}(b - \omega_{\Delta T_{\beta}})}\right]. \qquad (15)$$

 $\left[-D_{\alpha} \right]^{2}$ Необходимо отметить, что уравнения (14) и (15) вырождаются в (4) и, соот-

ветственно, (6) при
$$\omega_{\Delta T\alpha} = 1$$
 и $\omega_{\Delta T\beta} = 1$

При сравнении двух систем (обозначаемых далее индексами *I* и *II*), для которых:

$$(\omega_{\Delta T\alpha})_{I} = \frac{\Delta T_{I} \cdot a_{I}}{2T_{0I}} = (\omega_{\Delta T\alpha})_{II} = \frac{\Delta T_{II} \cdot a_{II}}{2T_{0II}}$$
$$(\omega_{\Delta T\beta})_{I} = \frac{\Delta T_{I} \cdot b_{I}}{T_{0I}} = (\omega_{\Delta T\beta})_{II} = \frac{\Delta T_{II} \cdot b_{II}}{T_{0II}}$$

Высокой информативностью будут обладать относительные показатели интенсивности образования и роста кристаллов в виде:

$$\omega_{\alpha I,II} = \frac{\alpha_{I}^{*}}{\alpha_{\max I}^{*}} = \frac{\alpha_{II}^{*}}{\alpha_{\max II}} = \exp\left[\frac{4A_{\alpha I} \cdot a_{I} + D_{\alpha I} \cdot a_{I}^{3}}{4T_{0I}(a_{I}-2)} - \frac{4\omega_{\Delta T\alpha I}^{2}A_{\alpha I} \cdot a_{I} + D_{\alpha I} \cdot a_{I}^{3}}{4\omega_{\Delta T\alpha I}^{2}T_{0I}(a_{I}-2\omega_{\Delta T\alpha I})}\right], \quad (16)$$

$$\omega_{\beta I,II} = \frac{\beta_I^*}{\beta_{\max I}^*} = \frac{\beta_I^*}{\beta_{\max I}^*} = \exp\left[\frac{A_{\beta I} \cdot b_I + D_{\beta I} \cdot b_I^2}{T_{0I}(b_I - 1)} - \frac{\omega_{\Delta T\beta I} A_{\beta I} \cdot b_I + D_{\beta I} \cdot b_I^2}{\omega_{\Delta T\beta I} T_{0I}(b_I - \omega_{\Delta T\beta I})}\right].$$
 (17)

Показатели экспонент в уравнениях (16) и (17) могут быть аналогичным образом выражены через соответствующие переменные системы *II*.

Выражения (16) и (17) наглядно иллюстрируют влияние соотношения A/D и T_0 на интенсивности образования и роста кристаллов. Особенный интерес может представлять такая информация для систем с высаливанием, поскольку позволяет выяснить характер влияния добавок высаливающего агента на интенсивности образования и роста кристаллов (независимо от абсолютных значений параметров α и β).

С целью углубленного априорного анализа КС подобные выражения могут быть получены и для ее частных функционалов.

В разработанной нами методике оценки природной способности КС к образованию новой фазы за основу была принята классическая модель Френкеля. Однако, аналогичные соображения можно развить и для других моделей кинетики КС, в которых зависимости скоростей образования и роста кристаллов от переохлаждения имеют экстремальных характер.

Применение данной методики для анализа КС и их классификация по природной способности к фазообразованию позволят систематизировать и обобщить богатейший экспериментальный материал по КС различной природы. Кроме того, данная методика будет полезна при выборе модельных КС (близких по величине отношения $A_{\alpha,\beta'}D_{\alpha,\beta}$) в проводимых исследованиях, при проектировании высокоэффективных кристаллизаторов интенсивного действия и при прогнозировании поведения КС в зависимости от режимнотехнологических параметров и действующих на систему возмущений.

ЛИТЕРАТУРА

- Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия. 1968. 304 с.; Matusevich L.N. Crystallization from solutions in chemical industry. M.: Khimia. 1968. 304 p. (in Russian).
- Сливченко Е.С., Мельников А.А., Исаев В.Н., Супрунов Н.А., Шадрина Е.М., Самарский А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 8. С. 49-52;

Slivchenko E.S., Melnikov A.A., Isaev V.N., Suprunov N.A., Shadrina E.M., Samarskiy A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 8. P. 49-52 (in Russian).

- Цатуров В.А., Сливченко Е.С., Исаев В.Н. // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. Иваново. 2009. Т. 2 С. 58-62;
 Tsaturov V.A. Slivchenko E.S., Isaev V.N. // Sovremennye naukoemkie tekhnologii..Regionalnoe Ptolozhenie. 2009. V. 2. P. 58-62 (in Russian).
- Федосов С.В., Сливченко Е.С., Исаев В.Н. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 36-39;
 Fedosov S.V., Slivchenko E.S., Isaev V.N. // Izv. Vyssh.

Fedosov S.V., Silvenenko E.S., Isaev V.N. // 12V. Vyssn. Uchebn Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 4. P. 36-39 (in Russian).

 Сливченко Е.С., Самарский А.П., Исаев В.Н. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 100-104;

Slivchenko E.S., Samarskiy A.P., Isaev V.N. // Izv. Vyssh. Uchebn Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 100-103 (in Russian).

- Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука. 1975. 592 с.;
 Frenkel Ya.I. Kinetic theory of liquids. L.: Nauka. 1975. 592 p. (in Russian).
- Сливченко Е.С. Исследование и разработка кристаллизатора непрерывного действия для кристаллизации тиаминбромида. Дисс. ... к.т.н. Иваново. ИГХТИ. 1974. 152 с. Slivchenko E.S. Research and development of crystallizer of continuous operation fot tiaminbromid.. 1974. Candidate dissertation on technical sciences. Ivanovo. ISKhTI. 152 p. (in Russian).
- Хисамиев А.Я., Сливченко Е.С., Мельников А.А. Процессы в дисперсных средах. // Межвузовский сборник научных трудов. Иваново. 1986. С. 99-102; Khisamiev A.Ya., Slivchenko E.S., Melnikov A.A. Processes in dispersive media. // Interuniversity collection of scientific papers. Ivanovo. 1986. P. 99-102 (in Russian).

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии

В.Е. Мизонов, В.В. Костарев, В.А. Зайцев

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОНВЕКТИВНОЙ ВЛАГОПРОВОДНОСТИ В МНОГОСЛОЙНОЙ СРЕДЕ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ СЛОЕВ

(Ивановский государственный энергетический университет, Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: mizonov46@mail.ru

Предложена ячеечная математическая модель эволюции распределения содержания влаги в многослойной среде с меняющимся числом слоев. Среда представлена одномерной цепью Маркова с возрастающим числом активных ячеек, в которой каждая новая входящая ячейка приносит свое содержание влаги. Рассмотрены два варианта процесса: в первом конвективный перенос направлен в сторону самой первой ячейки, во втором – от нее. Приведены примеры расчета эволюции распределения содержания влаги.

Ключевые слова: конвективная диффузия, ячеечная модель, цепь Маркова, вектор состояния, распределение содержания влаги

Прикладным объектом, для которого разрабатывается предлагаемая ниже математическая модель, является процесс укладки слоев влажной ткани на горизонтальную поверхность. Каждый новый слой приносит влагу, которая распространяется по закону конвективной диффузии в среде уже имеющихся слоев (конвективная составляющая переноса, обусловленная силой тяжести направлена в этом случае вниз). В терминах уравнения конвективной диффузии эта задача соответствует задаче Стефана для подвижной верхней границы с перемещающимся вверх источником влаги. Ее аналитическое решение не представляется возможным. Среди численных методов ее решения, в конечном счете, всегда являющихся разновидностью метода сеток, можно выделить наиболее наглядные и доступные в инженерной практике ячеечные модели, использующие математический аппарат теории цепей Маркова [1, 2]. Развитие именно такой модели составляет содержание настоящей статьи.

Расчетная схема процесса показана на рис. 1.



Fig. 1. Calculation model of the process and its cell presentation

Полная ожидаемая высота слоя разбита на т ячеек идеального перемешивания высотой Δу. Состояние процесса фиксируется через малые промежутки времени Δt , то есть в дискретные моменты времени $t_k = (k-1)\Delta t$, где номер состояния k может рассматриваться как целочисленный аналог текущего времени. Распределение содержания влаги по всем т ячейкам в k-ом состоянии представлено вектором-столбцом $S^{k} = \{S_{i}^{k}\}$. Процесс развивается следующим образом. Пусть слои материала появляются через К временных переходов. В начальный момент времени первая ячейка заполняется первым слоем материала и в течение первых К переходов в ней ничего не происходит. В момент времени К+1 вторая ячейка заполняется следующим слоем, и начинается влагообмен между ячейками, подчиненный закономерностям конвективной диффузии. В момент времени 2К+1 появляется третий слой и так далее.

Эволюция распределения содержания влаги по ячейкам описывается рекуррентным матричным равенством

$$S^{k+l} = P(S^k + S_f^k),$$
 (1)

где S_f^k – вектор поступления влаги в цепь ячеек, вносимой с вновь появляющимися слоями, P – матрица конвективной диффузии, являющаяся аналогом матрицы переходных вероятностей для цепи Маркова. Правила построения P и S_f^k и составляют особенность содержания статьи.

Матрица **Р** для материала, полностью состоящего из четырех слоев имеет вид (2) и строится по следующим правилам. Сначала она составляется для полной цепи из т ячеек для чисто диффузионных переходов, характеризуемых параметром $d=D\Delta t/\Delta y^2$ (D – коэффициент влагопроводности), и конвективных переходов, характери-

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} p_{11} & d + v(1 - \frac{S_{1}^{k}}{S_{max}}) & 0 & 0 \\ de_{1}^{k} & p_{22} & d + v(1 - \frac{S_{2}^{k}}{S_{max}}) & 0 \\ 0 & de_{2}^{k} & p_{33} & d + v(1 - \frac{S_{3}^{k}}{S_{max}}) \\ 0 & 0 & de_{3}^{k} & p_{44} \end{bmatrix}$$
(2)

зуемых параметром v=V $\Delta t/\Delta y$, где V – размерная скорость конвективного переноса. В матрице (2) учтено, что конвективный перенос зависит от содержания влаги в той ячейке, куда этот перенос происходит. Если эта ячейка полностью заполнена влагой (S_j^k=S_{max}), то переход влаги в нее становится невозможным. Затем диффузионные переходы вверх блокируются множителями e_j^k, которые для еще отсутствующих слоев равны нулю, а для присутствующих равны единице. Эти множители могут быть сгруппированы в матрицу, которая для схемы из четырех слоев и появления новых слоев через 2 временных перехода имеет вид

$$\mathbf{e} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & \dots & 1 \end{vmatrix}.$$
(3)

Элементы этой матрицы открывают ячейки рабочей части цепи по мере появления новых слоев материала. Элементы р_{іј} матрицы **Р** рассчитываются как разность между единицей и суммой всех остальных элементов столбца. Если подача материала в цепь закончилась, в ней продолжается конвективная диффузия влаги при фиксированном числе ячеек т. Вектор подачи влаги в цепь содержит ненулевые элементы только в те моменты времени, когда цепь пополняется новой ячейкой. Совокупность векторов подачи удобно представить в виде матрицы

$$\mathbf{Sm}_{\mathbf{0}} = \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{S}_{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{S}_{0} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{S}_{0} & 0 & \dots & 0 \end{bmatrix}, \quad (4)$$

столбцы которой подставляются в равенство (1) на каждом переходе. После укладки всех m слоев подача влаги в цепь прекращается.

На рис. 2 показан пример эволюции распределения содержания влаги в материале, состоящем из 30 слоев, нарастающих с временным интервалом К=4, при d=0,1, v=0,2, направленной в сторону, указанную стрелкой. Считается, что появляющиеся слои содержат влагу, содержание которой составляет 0,7 от предельного. В момент появления слоя содержание в нем влаги составляет это начальное значение, а затем влага диффундирует с конвективным переносом, направленным к основанию. После 120 переходов пополнение материала влагой прекращается, и в нем идет обычный нелинейный диффузионно-конвективный влагоперенос, при котором поступление влаги в ячейки, в которых достигнуто предельное содержание влаги, блокируется.



Рис. 2. Эволюция распределения содержания влаги при конвективном переносе, направленном вниз
Fig. 2. Evolution of moisture content distribution at downward directed convection transfer



Рис. 3. Эволюция распределения содержания влаги при конвективном переносе, направленном вверх Fig. 3. Evolution of moisture content distribution at upward directed convection transfer

Конвективный перенос может быть направлен и в сторону от основания. Этот случай (правда, весьма приближенно) соответствует намотке ткани на барабан достаточно большого диаметра, когда конвективный перенос вызывается центробежной силой инерции, которая в первом приближении считается постоянной. В этом случае матрицы (3) и (4) сохраняются, а переходная матрица **Р** приобретает вид

$$\begin{bmatrix} p_{11} & d & 0 & 0 \\ (d + v(1 - \frac{S_2^k}{S_{20}}))e_1^k & p_{22} & d & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} S_{mx} & & \\ 0 & (d + v(1 - \frac{S_{3}^{k}}{S_{mx}}))e_{2}^{k} & p_{33} & d \\ 0 & 0 & (d + v(1 - \frac{S_{3}^{k}}{S_{mx}}))e_{3}^{k} & p_{44} \end{bmatrix} .$$
 (5)

Эволюция распределения содержания влаги при такой матрице и тех же, что и выше, остальных параметрах процесса, показана на рис. 3, из которого видны все характерные особенности распределения.

Таким образом, предложенная модель позволяет на основе универсального вычислительного алгоритма рассчитывать эволюцию распределе-

Кафедра прикладной математики

ния содержания влаги в многослойном материале при меняющемся числе слоев и любом из направлений постоянного конвективного переноса.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-08-97528 р_центр_а.

ЛИТЕРАТУРА

- Бобков С.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 105-112;
 Bobkov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 105-112 (in Russian).
- Болотов И.А., Мизонов В.Е., Зайцев В.А., Жуков П.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8, С. 97-99; Bolotov I.A., Mizonov V.E., Zaiytsev V.A., Zhukov P.V. //
 - Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 97-99 (in Russian).

УДК 66.069.1

А.И. Леонтьева, В.С. Орехов, М.Ю. Субочева, М.А. Колмакова

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ПЛОТНЫХ ОСАДКОВ НА ФИЛЬТРОВАЛЬНОЙ ПЕРЕГОРОДКЕ

(Тамбовский государственный технический университет) e-mail: htov@mail.tambov.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований процесса удаления водорастворимых примесей из осадков, образованных мелкодисперсными частицами органических пигментов, формирующих глинообразную структуру. Приведена экспериментальная установка и описание ее работы. Определен расход промывной жидкости, обеспечивающий достижение требуемой концентрации водорастворимых примесей в осадке, образованном органическим Пигментом оранжевым Ж.

Ключевые слова: фильтрование, фильтр-пресс, промывка, суспензия, осадок, паста, частицы органического вещества, жидкая фаза, твердая фаза, водорастворимые примеси, промывная жидкость, давление фильтрования и промывки, поры

ВВЕДЕНИЕ

Наличие водорастворимых примесей, таких как хлорид и сульфат натрия, в выпускных формах азопигментов снижает их колористическую концентрацию, так как в процессе термического обезвоживания пасты на поверхности частиц органического вещества кристаллизуются соли натрия, что приводит к изменению формы и структуры частицы твердого вещества. Присутствие водорастворимых примесей, формирующих у растворов электролитические свойства, в офсетных красках приводит к размыванию границ цвета при печати [1].

Удаление водорастворимых примесей из суспензий органических продуктов осуществляется как репульпацией с последующей декантацией, так и отмывкой на фильтрующих центрифугах и фильтр-прессах.

Для реализации способа репульпации с последующей декантацией требуется громоздкое оборудование (отстойники), большой расход промывных вод и, как следствие, большие потери целевого вещества.

Отмывка тонкодисперсных осадков на фильтрующих центрифугах невозможна по причине формирования в поле центробежных сил плотного малопроницаемого осадка.

Поэтому наибольшее распространение в анилинокрасочной промышленности получил способ отмывки тонкодисперсных осадков от водорастворимых примесей на фильтровальном оборудовании, так как реализация этого способа позволяет обеспечить распределение промывной жидкости по поверхности осадка и совместить две технологические операции фильтрования и промывки, тем самым сократить время производственного цикла и потери целевого вещества.

Для реализации процесса отмывки осадков на фильтрах разработано значительное количество модификаций фильтровальных плит для фильтрпрессов различных конструкций [2-4]. Все инновации в конструктивном оформлении фильтрующих плит гарантируют равномерность распределения промывной жидкости по поверхности осадка, снижают удельный расход промывной жидкости, но не эффективны при наличии градиента плотностей сформированного осадка.

Повысить эффективность отмывки тонкодисперсных осадков на фильтровальной перегородке неравномерных по плотности, склонных к образованию «транспортных» пор путем конструктивных изменений фильтровальных плит затруднительно. Решение задачи – повышение эффективности использования промывных вод при промывке осадков, сформированных тонкодисперсными гидрофильными частицами с неравномерной плотностью по площади [5, 6], возможно созданием таких условий промывки, при которых будет интенсифицироваться процесс переноса водорастворимых примесей из пасты в промывную жидкость и ее транспорт по порам осадка.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для повышения эффективности процесса удаления водорастворимых примесей из осадков, сформированных тонкодисперсными гидрофильными частицами, необходимо определить давление фильтрования суспензии, структуру осадка (диаметр пор) [7], расход промывной жидкости и концентрацию в ней примесей.

Для определения давления фильтрования и расхода промывной жидкости была изготовлена экспериментальная установка-модель фильтрующего элемента фильтр-пресса (рис. 1), позволяющая моделировать процессы фильтрования и промывки осадка, состоящая из левой и правой плит 3, изготовленных из полипропилена с дренажной системой 7 конструкции компании Lenser (площадь дренажной системы 33,1 см², эффективная поверхность фильтрования 20,9 см²). Отвод фильтрата из дренажной системы фильтровальных плит осуществляется через штуцеры *1* и *8*. Толщину слоя осадка формирует рама *5*, подача суспензии в которую обеспечивается через штуцер *6*. Осадок образуется на двух фильтровальных поверхностях *4*, покрытых полипропиленовой фильтровальной тканью фирмы Markert. Герметичность фильтровальных плит обеспечивается стяжными болтами *2*.



Рис. 1. Модель фильтрующего элемента: *1* – штуцер отвода фильтрата левый, 2 – стяжные болты, 3 – фильтровальная плита, 4 – фильтровальная перегородка, 5 – рама, 6 – штуцер подачи суспензии, 7 – дренажная система, 8 - штуцер отвода фильтрата правый

Fig. 1. Model of filter element: *I* – left nipple for filtrate removal, 2 - coupling bolts, 3 - filter plate, 4 - filter wall, *5* – frame,

6 – nipple for suspension loading, 7 - drainage system, 8 - right nipple for filtrate removal

На основе фильтрующего элемента фильтр-пресса была изготовлена экспериментальная установка (рис. 2) по изучению структуры осадков, полученных из суспензий азопигментов на разделительной перегородке 2.

Исследование влияния давления фильтрования на структуру осадка (размер пор и их количество в осадке) проводили в диапазоне 0,2–1 мПа с шагом 0,2 мПа.

Фильтрование суспензии осуществляли, подавая из емкости 1 суспензию при температуре 18±2 °C, открывая шаровые краны 10 и 19 и закрывая краны 11 и 20. Включали электродвигатель шестеренчатого насоса для подачи в фильтрующий элемент суспензии с расходом 0,1–2 мл/с, который контролировали с помощью расходомера 6. Давление подачи суспензии составляло 0,6 МПа, контроль которого осуществляли с помощью цифрового манометра 7, а расход регулировали изменением числа оборотов привода насоса 4. Процесс фильтрования останавливали при расходе суспензии менее 0,01 мл/с.



Рис. 2. Установка для фильтрования суспензий азопигментов: 1 – напорная емкость, 2, 8, 9, 10, 11, 13, 15 – шаровой кран, 3 – клапан предохранительный, 4 - насос шестеренчатый, 5 – компрессор, 6 - расходомер, 7, 12 – манометр, 14 – ротаметр, 16 – фильтровальный элемент, 17 – регулятор расхода, 18 – выносная плата DB–16R, 19 – компьютер с платой ЦАП-АЦП, 20 – преобразователь частоты, 21 – первичный преобразователь датчика, 22 – преобразователь сигналов, 23 – измерительная ячейка, 24 – патрубки, 25 – рН-метр/иономер PP 50, 26 – стакан лабораторный, 27 – весы

Fig. 2. Set-up for suspensions filtering of azopigments: 1 - pressure tank, 2, 8, 9, 10, 11, 13, 15 - ball valve, 3 - pressure relief valve, 4 - gear pump, 5 - compressor, 6 - flow meter, 7, 12 -

gauge, 14 - rotameter, 16 - filter element, 17 - flow control valve, 18 - Daughter Board DB-16R, 19 - PC board DAC ADC, 20 frequency converter, 21 - primary transmitter sensor, 22 - signal converter, 23 - measuring cell, 24 - tubes, 25 - pH-meter/ionomer PP 50, 26 - lab glass, 27 - the scale

По окончании процесса фильтрования через кран 5 сливали остатки суспензии из напорной емкости 1 и промывали ее. Установку переводили в режим промывки осадка, для чего закрывали краны 10 и 19, открывали краны 11 и 20, в напорную емкость заливали воду, включали насос 7 и промывали систему, сбрасывая часть воды через сбросной кран 20. По окончанию промывки системы от остатков суспензии и фильтрата кран 20 закрывали и начинали процесс промывки осадка. Контроль расхода воды осуществляли расходомером 6, давление в системе контролировали манометром 7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение содержания водорастворимых примесей в воде осуществляли проточной измерительной ячейкой 24, подключенной к pHметр/иономеру PP 50 фирмы Sartorius 25, электропроводность промывной жидкости, в которой фиксировали в режиме «реального времени». Количество промывной жидкости определяли с помощью весов 27. Концентрацию водорастворимых примесей (извлеченных из пасты) оценивали по разнице расходов воды, подаваемой на промывку и отработанной. Полученный результат корректировался с учетом показаний измерительной ячейки 24. Расчет массы извлеченных из осадка водорастворимых примесей проводили по зависимости:

$$C_{\rm пр.ж.} = 6 \cdot 10^{-6} G_{\rm pact} - 0.0254 , \qquad (1)$$

где $G_{\text{раст}}$ – проводимость отработанной промывной жидкости, мкСм.

Оценку влияния расхода промывной жидкости на изменение концентрации примесей проводили при следующих ее объемных расходах 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2 мл/с.



825 1050 2475 3300 4125 4950 5775 6600 Рис. 3. Концентрация водорастворимых примесей в пасте пигмента оранжевого Ж во времени, при различных расходах промывной жидкости: 1 - 0,125 мл/с, 2 - 0,25 мл/с, 3 - 0,5 мл/с, 4 - 1 мл/с, 5 - 2 мл/с

Fig. 3. The concentration of soluble impurities in the pigment paste of orange G vs time at different flow rate of washing liquid: I - 0.125 ml/s, 2 - 0.25 ml/s, 3 - 0.5 ml/s, 4 - 1 ml/s, 5 - 2 ml/s

Из анализа данных, представленных на рис. 3, следует, что обеспечение допустимой концентрации водорастворимых примесей в осадке азопигмента оранжевого Ж (0,41 кг/м³) достигается при расходе промывной жидкости не менее 0,25 м/с – 4,24 $V_{\rm cyc}$, при этом время фильтрования составляет 7,8 часа.

Полученные экспериментальные данные удаления водорастворимых примесей из тонкодисперсных осадков можно описать зависимостями [7], позволяющими определить концентрацию водорастворимых примесей в пасте осадка (2):

$$C_{M-cp} = \frac{2\sqrt{D_{M}}}{\left(R_{M}^{2} - R_{n}^{2}\right)L} \sum_{n=0}^{10} \sum_{k=0}^{10} \sum_{j=0}^{10} \left(R_{M} \left(J_{1} \left(\frac{s_{j}R_{M}}{\sqrt{D_{M}}}\right) + Y_{1} \left(\frac{s_{j}R_{M}}{\sqrt{D_{M}}}\right)\right) + \left(-1\right)R_{n} \left(J_{1} \left(\frac{s_{j}R_{n}}{\sqrt{D_{M}}}\right) + Y_{1} \left(\frac{s_{j}R_{n}}{\sqrt{D_{M}}}\right)\right) \frac{C_{N}(s_{k})e^{\left(-s_{k}^{2} - v_{j,sc}p_{n}\right)t}}{s_{k}p_{n}} \times \frac{p_{n}B_{j} \left(1 - e^{\left(s_{k}^{2} + v_{j,sc}p_{n} - \lambda_{j}D_{M}\right)r}\right) + C_{0k} \left(s_{k}^{2} + v_{j,sc}p_{n} - \lambda_{j}^{2}D_{M}\right)}{s_{k}^{2} + v_{j,sc}p_{n} - \lambda_{j}^{2}D_{M}} \times \left(e^{p_{n}L} - 1\right).$$
(2)

и в промывной жидкости по (3):

$$C_{\mathcal{H}_{c}cp} = \frac{\sqrt{D_{\mathcal{H}_{c}}}}{R_{n} \cdot L} \sum_{n=0k=0}^{10} \sum_{j=0}^{10} J_{1} \left(\frac{s_{k}r}{\sqrt{D_{\mathcal{H}_{c}}}} \right) \frac{C_{N}(s_{k})e^{\left(-s_{k}^{2}-v_{y_{\mathcal{H}_{c}}}p_{n}\right)t}}{s_{k}p_{n}} \times \frac{p_{n}B_{j} \left(1-e^{\left(s_{k}^{2}+v_{y_{\mathcal{H}_{c}}}p_{n}-\lambda_{j}D_{\mathcal{H}}}\right)t}\right) + C_{0k}\left(s_{k}^{2}+v_{y_{\mathcal{H}_{c}}}p_{n}-\lambda_{j}^{2}D_{\mathcal{H}}}\right)}{s_{k}^{2}+v_{y_{\mathcal{H}_{c}}}p_{n}-\lambda_{j}^{2}D_{\mathcal{H}}} \left(e^{p_{n}L}-1\right),$$
(3)

где $C_{M_{cp}}$ – средняя концентрация водорастворимых примесей в пасте, кг/м³; $C_{\mathcal{H}_{cp}}$ – средняя концентрация водорастворимых примесей в промывной жидкости, кг/м³; R_n – радиус сквозной поры, м; $R_{\rm M}$ – радиус зоны диффузии водорастворимых примесей, м; т – время, с; D_ж – эффективный коэффициент диффузии водорастворимых примесей в промывной жидкости (м²/c); D_м – эффективный коэффициент диффузии водорастворимых примесей в пасте (m^2/c); C_N – нормирующий множитель; *s_k* – собственные числа задачи определения ядра интегральных преобразований в конечных пределах; λ_i – собственные числа задачи определения начальных условий; v_{уж} - скорость движения промывной жидкости в поре, м/с; p_n – полюса функции в обратном преобразовании Лапласа.

Собственные числа задачи определения ядра интегральных преобразований определяются как все положительные вещественные корни *s_j*, получаемые в результате решения уравнения (4):

$$E\frac{\sqrt{D_{m}}}{\sqrt{D_{m}}}\left(J_{1}\left(\frac{sR_{n}}{\sqrt{D_{m}}}\right) - \frac{J_{1}\left(\frac{sR_{m}}{\sqrt{D_{m}}}\right)}{Y_{1}\left(\frac{sR_{m}}{\sqrt{D_{m}}}\right)}Y_{1}\left(\frac{sR_{n}}{\sqrt{D_{m}}}\right)\right)\frac{J_{0}\left(\frac{sR_{n}}{\sqrt{D_{m}}}\right)}{J_{1}\left(\frac{sR_{n}}{\sqrt{D_{m}}}\right)} = J_{0}\left(\frac{sR_{n}}{\sqrt{D_{m}}}\right) - \frac{J_{1}\left(\frac{sR_{m}}{\sqrt{D_{m}}}\right)}{Y_{1}\left(\frac{sR_{m}}{\sqrt{D_{m}}}\right)}Y_{0}\left(\frac{sR_{n}}{\sqrt{D_{m}}}\right),$$
(4)

где E – коэффициент линейной равновесной зависимости; J_0 – функции Бесселя первого рода нулевого порядка.

Собственные числа задачи определения начальных условий рассчитываются по уравнению (5):

$$\frac{J_1(\lambda_j R_{\mathcal{M}})}{Y_1(\lambda_j R_{\mathcal{M}})} = \frac{J_0(\lambda_j R_n)}{Y_0(\lambda_j R_n)}.$$
(5)

Полюса функции в обратном преобразовании Лапласа определяются как:

$$p_0=0, \ p_n = \frac{\lambda_j^2 D_M - s_k^2}{v_{y_{\mathcal{H}}}} \ n=1-121.$$
 (6)

Решая совместно уравнения 2-6, находим концентрацию водорастворимых примесей в пасте и в промывной жидкости в любой момент времени τ , при известной скорости истечения промывной жидкости v_{yx} , через пору диаметром $R_{n.}$ Для идентификации представленного математического описания необходимы значения следующих величин.

1. Радиус сквозной поры R_n , величина которой определялась на основании обработки фотоснимков разлома пасты [8] и для пигмента оранжевого Ж составляет 50-250 мкм с функцией распределения, описываемой уравнением (7):

$$F(R_{\rm n}) = \left(\frac{m}{a}\right)^m \cdot \frac{R_n^{(m-1)} \cdot e^{\left(-\frac{m \cdot R_n}{a}\right)}}{\Gamma(m)}, \qquad (7)$$

где *a* – математическое ожидание, σ – среднеквадратичное отклонение, $m = \frac{a^2}{\sigma^2}$.

2. Радиус зоны диффузии водорастворимых примесей *R*_м, рассчитывался по уравнению:

$$R_{\rm M} = R_n / \sqrt{\omega}$$
, (8)

где ω – влажность пасты; для пигмента оранжевого Ж при формировании осадка с давлением фильтрования 0,6 мПа составляет 73,2 мас.% [7].

3. D_{π} – эффективный коэффициент диффузии водорастворимых примесей в воде (NaCl) составляет 1,17×10⁻⁹ м²/с. [8].

4. *D*_м – эффективный коэффициент диффузии водорастворимых примесей в пасте.

5. *Е* – коэффициент равновесной зависимости.

Коэффициенты $D_{\rm M}$ и *Е* определяются при наличии экспериментальных данных значений концентраций водорастворимых примесей в пасте пигмента во времени, полученных при различных расходах промывной жидкости (рис. 3). Подача промывной жидкости с удельным на единицу фильтровальной поверхности расходом до 0,27 м³/(м²·ч) не обеспечивает заполнение промывной жидкостью всех пор и, как следствие, формируются участи осадка, где отсутствует процесс удаления водорастворимых примесей из пасты, а при удельном расходе выше 0,54 м³/(м²·ч) формируются условия транспорта промывной жидкости в порах большого диаметра, что приводит к снижению эффективности использования промывной жидкости.

Для пасты пигмента оранжевого Ж коэффициенты $D_{\rm M}$ и *E* имеют следующие значения: $D_{\rm M}$ =2,43×10⁻¹¹ м²/с; *E* = 12.

На основании данных, представленных на рис. 3, увеличение расхода воды в 2 раза (до 0,54 м³/(м²·ч)) сокращает время промывки на 38 % (до 4,9 часа) при увеличении объема воды на 25,7 % (до 5,33 V_{cyc}). Дальнейшее увеличение расхода промывной жидкости до 10,8 и 2,16 м³/(м²·ч) также приводит к сокращению времени промывки до 2,9 и 1,8 часа, соответственно, при этом объем промывных вод возрастает до 6,3 и 7,9V_{сус} соответственно. Промывка с расходом 0,135 м³/(м²·ч) не позволяет обеспечить допустимой концентрации водорастворимых примесей в осадке (0,41 кг/м³) в исследованном диапазоне по времени (15 часов) и использованном объеме промывных вод 8,0 V_{сус}.

Оценку достоверности разработанного математического описания проводили сравнением концентраций водорастворимых примесей в осадке пигмента оранжевого Ж, полученными рассчитанным и экспериментальным путем, на промышленном фильтр-прессе горизонтальном камерном с площадью поверхности фильтрования 114 м².

Процесс фильтрования суспензии пигмента оранжевого Ж проводили при давлении 0,6 МПа в течение 3,5 часов. Промывку осадка вели артезианской водой с объемным расходом 30 и 60 м³/ч.

Согласно полученным экспериментальным и расчетным данным по концентрации водорастворимых примесей в осадке пигмента оранжевого Ж, максимальное расхождение результатов расчетов с экспериментальными данными при

Кафедра химических технологий органических веществ

расходе промывной жидкости $30 \text{ м}^3/\text{ч}$ составляет 24,8%, а при расходе промывной жидкости $60 \text{ м}^3/\text{ч} - 21,9\%$.

ЛИТЕРАТУРА

- Алешина А.А., Козлова О.В., Мельников Б.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 3-8;
 Alsching A.A., Kozlova O.V., Melnikov P.N. // Izv. Murch.
 - 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).
- 4. **Лобанов Ф.И.** Патент РФ № 2211076. 2003;
- **Lobanov F.I.** RF patent N 2211076. 2003 (in Russian). 5. **Монсеев В.С.** Патент РФ № 2174427. 2001;
 - Moiseyev V.S. RF patent N 2174427. 2001 (in Russian).
- Литовских С.Н. Полезная модель к патенту РФ № 102196. 2010; Litovskikh S.N. Useful model to RF Patent N 102 196.

Litovskikh S.N. Useful model to RF Patent N 102 196. 2010 (in Russian).

- Мягченков В.А. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Колос. 2007. 187 с.; Myagchenkov V.A. Surface phenomena and disperse systems. M.: Kolos. 2007. 187 p. (in Russian).
- Леонтьева А.И., Субочева М.Ю., Орехов В.С. // Вестник ТГТУ. 2011. Т. 17. № 1. С. 90-95;
 Leontiev A.I., Subocheva М.Yu., Orekhov V.S. // Vestnik TSTU. 2011. V. 17. N 1. Р. 90-95 (in Russian).
- 9. Колмакова М.А. Совершенствование процесса удаления водорастворимых примесей из паст органических пигментов путем циклической промывки-продувки осадка. Дис. ... к.т.н. Тамбов: Тамбовский гос. технич. ун-т. 2012. 159 с.; Коlmakova М.А. Improving the process of removing impurities from the water-soluble organic pigment pastes by

cyclic washing-blow of sediment. Candidate dissertation for technical science. TSTU. 2012. 159 p. (in Russian).

 Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. Пер. с англ. Н.Н. Кулова. М.: Химия. 1982. 695 с.; Sherwood T., Pigford R., Wilkie C. Mass-transfer. Ed. N.N. Kulov. M.: Khimiya. 1982. 695 p. (in Russian).

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 56 (8)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Степычева Н. В., Кучеренко П. Н.
Использование амилолитических ферментных препаратов для замедления ретроградации
крахмала3
ХИМИЯ
(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)
Бобова Т.А., Кулешова Е.С., Шетнев А.А., Колобов А.В., Красовская Г.Г., Плахтинский В.В.
Дегидрирование призводных циклогексан-1,2-дикарбоновых кислот
Байков С.В., Красовская Г.Г., Баканова А.А., Кофанов Е.Р.
Окисление 5-алкил- и 5-циклоалкил-3-фенил-1,2,4-оксадиазолов13
Рожков С.С., Овчинников К.Л., Колобов А.В.
Синтез N-арилмалеинимидов с использованием этилхлорформиата15
Ионова В.А., Темирбулатова С.И., Великородов А.В., Титова О.Л., Мелентьева Е.А.
Тиосемикарбазон и семикарбазон метил N-(4-ацетилфенил)карбамата в синтезе азотистых
гетероциклов с фенилкарбаматным фрагментом18
Алакаева Л.А., Бахова А.З.
Люминесцентные свойства тербия в комплексе с S-бутилметиловым эфиром сульфосалициловой
кислоты
Шутов Д.А., Иванов А.Н., Исакина А.А., Рыбкин В.В.
Гепловой режим разряда постоянного тока атмосферного давления с электролитным катодом
Твердофазный синтез молибдата меди на основе системы CuSO ₄ - Na ₂ CO ₃ - MoO ₃
Поленов Ю.В., Егорова Е.В., Макарова Е.В.
Кинетика восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины в водно-аммиачном растворе
Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренок С.А., Годнев Е.М.
Интенсивности излучения и концентрации нейтральных частиц в плазме тлеющего разряда
постоянного тока в смесях HCl-H2 и HCl-O2
Хасанов А.А., Ефимов В.А., Тихомирова О.О., Ефимова Г.А.
Изменение молекулярно-массового распределения в процессе обратимой полимеризации
Халилова М.И., Халилов Я.Х., Аббасова Н.И., Ахмедов М.М.
Исследование особенностей адсорбционного взаимодействия гидрофобизатора и частиц
кальцитосодержащих пород47
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

Васильева Т.М., Балакин К.В.

плазме кислорода и паров воды	50
Шабельская Н.П., Таланов М.В., Захарченко И.Н., Кирюшина Р.О., Ульянов А.К., Резниченко Л	.A.
Happenergy representation $M_{r} \cap (M - C_{r})$ N; $T_{r} \cap (M_{r})$	50

Рыбин С.В., Крысова Е.Л., Гришина Е.П.'

Особенности потенциостатического солянокислого травления алюминиевой фольги для анодов	
высоковольтных алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов	63
Никонов А.С., Панов Ю.Т.	
Газообразователи для получения пористого стекла пониженной плотности	67
Волокитин О.Г., Верещагин В.И.	
Особенности физико-химических процессов получения высокотемпературных силикатных	
расплавов	71
Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Линок Е.В., Иванцов Р.Д., Жижаев А.М.	
Синтез нанопорошка феррит-граната и изучение магнитооптических свойств композита	
на его основе	77
Меркин А.А., Корпатенков Д.О., Комаров А.А., Лефедова О.В.	
Влияние модификации катализатора и состава растворителя на кинетику реакций	
гидрогенизации замещенных нитробензолов	82
Алексеев А.А., Лобанов А.В., Осипчик В.С., Жуков А.Ф., Алексеев А.А. (мл.)	
Пластификация индустриальным маслом бутадиен-стирольного блок-сополимера с повышенным	
содержанием стирола	85
Меленчук Е.В., Козлова О.В.	
Использование полимеров-модификаторов при колорировании параарамидных тканей	90
Зарифянова М.З., Хуснутдинов И.Ш., Вафина С.Д., Аристов И.В., Харлампиди Х.Э.	
Эффективность окисления сульфидов дизельных фракций в присутствии молибденсодержащих	
катализаторов	93
Манаенков О.В., Долуда В.Ю., Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Сульман Э.М., Сидоров А.И.	
Новый тип Ru-содержащего катализатора для процесса гидролитического гидрирования	
целлюлозы	97
Базаров Ю.М., Казаков Д.А., Усачёва Т.С.	
Микронеоднородность полиамида ПА-6 как результат особенностей технологии синтеза	101
Мороз А.В., Кудюков Ю.П., Тюпало Н.Ф.	
Твердые «сплавы» на основе 4,4'- и 2,2'-диациламиноантрахинонилов, их получение и свойства	104
Бадоев В.А., Волков М.В., Таршис М.Ю., Зайцев А.И.	
Исследование процесса измельчения сыпучих материалов в шаровой мельнице	109
Капранова А.Б., Бакин М.Н., Лебедев А.Е., Зайцев А.И.	
Оценка параметра восстановления ударно-взаимодействующих потоков твердых дисперсных	
сред с наклонным отбойником	111
Лебедев А.Е., Чадаев А.И.	
Математическое описание процесса ударного разделения суспензии в щеточном аппарате	113
Сливченко Е.С., Самарский А.П., Исаев В.Н., Блиничев В.Н.	
Оценка природной способности кристаллизационной системы к фазообразованию	116
Мизонов В.Е., Костарев В.В., Зайцев В.А.	
Математическая модель конвективной влагопроводности в многослойной среде с переменным	
числом слоев	120
Леонтьева А.И., Орехов В.С., Субочева М.Ю., Колмакова М.А.	
Исследование кинетики процесса удаления водорастворимых примесей из плотных осадков на	
фильтровальной перегородке	122

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 56 (8)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

CONTENTS

$R \: E \: V \: I \: E \: W \: S$

Stepycheva N.V., Kucherenko P.N. Retardation of starch retrogradation by amylolytic enzymes usage	3
CHEMISTRY	
(inorganic, organic, analytical, physical, colloid	
and high-molecular compounds)	
Bobova T.A., Kuleshova E.S., Shetnev A.A., Kolobov A.V., Krasovskaya G.G., Plakhtinskiy V.V.	
Dehydrogenation of cyclohexane-1,2-dicarboxilyc acids derivatives	11
Baiykov S.V., Krasovskaya G.G., Bakanova A.A., Kofanov E.R.	
Oxidation of 5-alkyl- and 5-cycloalkyl-3-phenyl-1,2,4-oxadiazoles	13
Rozhkov S.S., Ovchinnikov K.L., Kolobov A.V.	
Synthesis of N-aryl maleinimides using ethyl chloroformate	15
Ionova V.A., Temirbulatova S.I., Velikorodov A.V., Titova O.L., Melent'eva E.A.	
Thiosemicarbazone and semicarbazone of methyl N-(4-acetylphenyl) carbamate in synthesis of	
nitrogeneous heterocycles with phenylcarbamate fragment	18
Alakaeva L.A., Bakhova A.Z.	
Luminescence properties of terbium complexes with S-butyl-methyl ether of sulfosalicylic acid	22
Shutov D.A., Ivanov A.N., Isakina A.A., Rybkin V.V.	
Heat balance of direct current atmospheric pressure discharge with liquid cathode	25
Shurdumov G.K., Kardanova Yu.L., Shurdumov B.K.	20
Solid-phase synthesis of copper molybdate on base of $CuSO_4 - Na_2CO_3 - MoO_3$ system	30
Polenov Yu.v., Egorova E.v., Makarova E.v.	20
Murin D. P. Efromov, A. M. Svottsov, V. L. Divovoronol, S. A. Codnov, F. M.	38
Figure D.B., Elternov A.M., Sveusov V.I., Flyovarenok S.A., Gounev E.M.	
in HCL H u HCL O mixtures	41
Khasanov A A Efimov V A Tikhomirova $\Omega \Omega$ Efimova C A	41
Change in molecular- mass distribution in process of revesible polymerization	44
Khalilova M I Khalilov V Kh Abbasova N I Akhmedov M M	
Study of pecularities of adsorbtion interaction of oil wetting agent and particles of calcite rocks	47
Study of populations of adsorption interaction of on wearing agent and particles of calcule rocks	,
CHEMICAL TECHNOLOGY	
(inorganic and organic substances.	
Theoretical fundamentals)	
Vasilieva T.M., Balakin K.B.	
Controllable degradation of biopolymers for biomedical purposes stimulated by electron-beam oxygen	
plasma and water vapor	50
Shabelskaya N.P., Talanov M.V., Zakharchenko I.N., Kiryushina R.O., Ulyanov A.K., Reznichenko L.A.	
Research of processes of MCr ₂ O ₄ (M = Co, Ni, Zn, Cd, Mg) chromites formation	59
Rybin S.V., Krysova E.L., Grishina E.P.	
Peculiarities of aluminium foil potentiostatistic etching with hydrochloric acid for anodes of high voltage	
aluminium oxide-electrolytic capacitors	63
Nikonov A.S., Panov Yu.T.	
Foaming agents for manufacture of low-density porous glass	67

Volokitin O.G., Vereshchagin V.I.	
Features of physic-chemical processes of obtaining high-temperature silicate melts	71
Pashkov G.L., Saiykova S.V., Panteleeva M.V., Linok E.V., Ivantsov R.D., Zhizhaev A.M.	
Synthesis of ferrite garnet nanopowder and study of magneto-optical properties of composite on its base	77
Merkin A.A., Korpatenkov D.O., Komarov A.A., Lefedova O.V.	
Influence of catalyst modification and solvent on kinetics of reactions of substituted nitrobenzenes	
hydrogenation	82
Alekseev A.A., Lobanov A.V., Osipchik V.S., Zhukov A.F., Alekseev A.A. (jun)	
Plasticization of styrene-butadiene block-copolymer with high contents of styrene by industrial oil	85
Melenchuk E.V., Kozlova O.V.	
Use of polymers-modifiers under coloring para-aramid fabrics	90
Zarifyanova M.Z., Khusnutdinov I.Sh., Vafina S.D., Aristov I.V., Kharlampidi Kh.E.	
Efficiency of sulphides oxidation of diesel fractions in presence of molybdenum-containing catalysts	93
Manaenkov O.V., Doluda V.Yu., Filatova A.E., Makeeva O.Yu., Sulman E.M., Sidorov A.I.	
New type of ru-containing catalyst for hydrolytic hydrogenation of cellulose	97
Bazarov Yu.M., Kazakov D.A., Usacheva T.S.	
PA-6 microheterogeneity as a result of technology of its synthesis	101
Moroz A.V., Kudyukov Yu.P., Tyupalo N.F.	
Solid "alloys" on base of 4,4' and 2,2'-diacylaminoanthraquinoyles. Its synthesis and properties	104
Badoev V.A., Volkov M.V., Tarshis M.Yu., Zaiytsev A.I.	
Research of grain materials grinding process in boll mill	109
Kapranova A.B., Bakin M.N., Lebedev A.E., Zaiytsev A.I.	
Evaluation of recovery parameter of shock interacting flows of solid dispersion media with sloping baffle	111
Lebedev A.E., Chadaev A.I.	
Mathematical description of shock separation of suspension in brush device	113
Slivchenko E.S., Samarskiy A.P., Isaev V.N., Blinichev V.N.	
Evaluation of natural ability of crystallization system to phase formation	116
Mizonov V.E., Kostarev V.V., Zaiytsev V.A.	
Mathematical model of convection hydraulic conductivity in multi-layer medium with variable number	
of layers	120
Leontieva A.I., Orekhov V.S., Subocheva M.Yu., Kolmakova M.A.	
Study of kinetics of process of removing water-soluble impurities from solid precipitations on filter	
partition	122

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 56 (8)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

ABSTRACTS

N.V. STEPYCHEVA, P.N. KUCHERENKO **RETARDATION OF STARCH RETROGRADATION BY AMYLOLYTIC ENZYMES USAGE**

The article is the analytical review of published works devoted to the problem of retarding the starch retrogradation. The retrogradation process was considered using the bread hardening as an example. The most important mechanisms of hardening were described and main methods of conservation of goods freshness were named. Different aspects of application of starch-converting enzymes for retardation of starch retrogradation and bread hardening are considered.

Key words: retrogradation, freshness, hardening, enzyme, amylase

T.A. BOBOVA, E.S. KULESHOVA, A.A. SHETNEV, A.V. KOLOBOV, G.G. KRASOVSKAYA, V.V. PLAKHTINSKIY DEHYDROGENATION OF CYCLOHEXANE-1,2-DICARBOXILYC ACIDS DERIVATIVES

A dehydrogenation reaction of 4-cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid derivatives with bromine action was studied. Phthalic or 1-cyclohexene-1.2-dicarboxylic acids derivatives were obtained depending on reaction conditions.

Key words: dehydrogenation, derivatives, cyclohexane-1,2-dicarboxylic acids, 1-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acids, phthalic acids

S.V. BAIYKOV, G.G. KRASOVSKAYA, A.A. BAKANOVA, E.R. KOFANOV OXIDATION OF 5-ALKYL- AND 5-CYCLOALKYL-3-PHENYL-1,2,4-OXADIAZOLES

The oxidation of 5-alkyl-3-phenyl-1,2,4-oxadiazoles and 5-cycloalkyl-3-phenyl-1,2,4-oxadiazoles was examined. Alicyclic and aliphatic groups of linear structure are stable to oxidation. Oxidation products of 5-isopropyl-3-phenyl-1,2,4oxadiazole depend on the reagents and conditions.

Key words: 1,2,4-oxadiazole, oxidation

S.S. ROZHKOV, K.L. OVCHINNIKOV, A.V. KOLOBOV SYNTHESIS OF N-ARYL MALEINIMIDES USING ETHYL CHLOROFORMATE

A universal method of obtaining N-aryl maleinimides under mild conditions was developed. The effect of substituents in the aromatic ring of N-aril maleinamide on a process of their cyclization to the corresponding N-aryl maleimides was considered.

Key words: vicinal dicarboxylic acid, N-aril maleinamide, N-aryl maleinimide, ethyl chloroformate

V.A. IONOVA, S.I. TEMIRBULATOVA, A.V. VELIKORODOV, O.L. TITOVA, E.A. MELENT'EVA THIOSEMICARBAZONE AND SEMICARBAZONE OF METHYL N-(4-ACETYLPHENYL) CARBAMATE IN SYNTHESIS OF NITROGENEOUS HETEROCYCLES WITH PHENYLCARBAMATE FRAGMENT

By boiling of methyl N-(4-acetylphenyl) carbamate thiosemicarbazone in acetic anhydride the methyl N-{4-[3acetyl-5-(acetylamino)-2-methyl-2,3-dihydro-1,3,4-thiazol-2-yl] phenyl}carbamate was synthesized. An interaction of methyl N-(4-acetylphenyl)carbamate thiosemicarbazone with phenacylbromide and monochloroacetic acid at boiling in ethanol results in reception of methyl N-[4-(1-{2-[4-phenyl-1,3-thiazol-2(3H)-yliden]hydrazono}ethyl)phenyl]carbamate and methyl N-(4-{1-[2-(4-oxo-1,3-thiazolan-2-yliden)hydrazono]ethyl}phenyl)carbamate, respectively. At acting the selenium dioxide and thionyl chloride on methyl N-(4-acetylphenyl)carbamate semicarbazone the 1,2,3-selenadiazole and 1.2.3-thiadiazole derivatives were received. The structure of new compounds is confirmed by IR and ¹H NMR spectra.

Key words: methyl-N-(4-acetylphenyl)carbamate semicarbazone and thiosemicarbazone, heterocylization reactions, 1,3,4-thiazole, 1,2,3-thiadiazole, 1,2,3-selenodiazole derivatives

L.A. ALAKAEVA, A.Z. BAKHOVA

LUMINESCENCE PROPERTIES OF TERBIUM COMPLEXES WITH S-BUTYL-METHYL ETHER OF SULFOSALICYLIC ACID

As a result of carried out searches the existence of bright high-sensitive luminescent reaction of green color was established for terbium complex with S-butylmethyl ether of sulfosalicylic acid. Optimal conditions for terbium complexation with S-butylmethyl ether of sulfosalicylic acid were chosen. High-sensitive luminescent methods for terbium determination in varios objects were developed.

Key words: reagent, luminescence, structure, terbium, lanthanides

D.A. SHUTOV, A.N. IVANOV, A.A. ISAKINA, V.V. RYBKIN HEAT BALANCE OF DIRECT CURRENT ATMOSPHERIC PRESSURE DISCHARGE WITH LIQUID CATHODE

The average gas temperatures were measured using non-resolved rotational structure of the second positive system bands of N_2 in a DC discharge of atmospheric pressure with liquid cathode. The electric field strength was measured as well. On the base of solution of the Boltzman equation and equations of the vibrational kinetics the energy ratio transferred from the electron to the gas heating was calculated. Using the heat conductivity equation solution for the 1D and 2D dimensions it was shown that for the balancing the experimental and calculated temperatures the heat losses to the cathode and anode should be considered.

Key words: plasma, liquid cathode, heat balance calculation

G.K. SHURDUMOV, Yu.L. KARDANOVA, B.K. SHURDUMOV SOLID-PHASE SYNTHESIS OF COPPER MOLYBDATE ON BASE OF CuSO₄ - Na₂CO₃ - MoO₃ SYSTEM

The thermodynamic and kinetic bases for components interaction of copper sulfate (II) - sodium carbonate - molybdenum oxide (VI) system were studied. The reaction of MoO_3 with sulphate-carbonate mixture of copper (II) and sodium was established to proceed at a lower temperature and at a faster rate than with pure copper sulfate (II) and sodium carbonate. A rational method for a synthesis of molybdate copper (II) was developed and the classification of the particles of obtained CuMoO₄ powder was given.

Key words: copper molybdate, solid phase, synthesis, kinetics, interaction

Yu.V. POLENOV, E.V. EGOROVA, E.V. MAKAROVA KINETIC OF NICKEL IONS REDUCTION IN WATER-AMMONIAC SOLUTION BY THIOUREA DIOXIDE

Kinetics of the nickel ions reduction by thiourea dioxide in water-ammoniac solution was studied. It was revealed that reaction proceeds not completely even at high excesses of reducer and the increase in ammonia concentration promotes the increase in reaction rate. The limiting step of process was shown to be the destruction of reducer molecules with the formation of sufoxylic acid anions.

Key words: thiourea dioxide, sufoxylic acid, rate constants, activation energy, nickel ions

D.B. MURIN, A.M. EFREMOV, V.I. SVETTSOV, S.A. PIVOVARENOK, E.M. GODNEV EMISSION INTENSITIES AND CONCENTRATIONS OF NEUTRAL SPECIES IN DIRECT CURRENT GLOW DISCHARGE PLASMA IN HCI-H₂ AND HCI-O₂ MIXTURES

The investigation of the effects of hydrogen and oxygen on both emission intensities and composition of the neutral components under the conditions of direct current glow discharge plasma in hydrogen chloride was carried out. The excitation rate coefficients for all emissive fragments as well as the electron density as functions of oxygen or hydrogen mixing ratios were determined by mathematical modeling.

Key words: plasma, emission, intensity, excitation, concentration, hydrogen chloride, hydrogen, oxygen

A.A. KHASANOV, V.A. EFIMOV, O.O. TIKHOMIROVA, G.A. EFIMOVA CHANGE IN MOLECULAR- MASS DISTRIBUTION IN PROCESS OF REVESIBLE POLYMERIZATION

Change in the molar mass distribution in reversible living polymerization process was considered. Analytical solutions for a numerrical average, weight-average degree of polymerization and dispersity index were received. **Key words:** molecular-mass distribution, reversible polymerization, polydipersity, analitical solution

M.I. KHALILOVA, Y.Kh. KHALILOV, N.I. ABBASOVA, M.M. AKHMEDOV STUDY OF PECULARITIES OF ADSORBTION INTERACTION OF OIL WETTING AGENT AND PARTICLES OF CALCITE ROCKS

The adsorption interaction of stearinic acid with fine-dispersed calcite rocks was studied. Results of investigations established that in spite of similar chemical composition, the interaction character of calcite rocks with polyatomic carboxylic acid differs. Change in interaction character is related to various structures of particles of studied rocks, as well as different content of active sites on their surface, which should be considered at their hydrophobization.

Key words: hydrophobization, chalk, marble, limestone, wetting angle, adsorption, stearinic acid, acidic sites

T.M. VASILIEVA, K.B. BALAKIN CONTROLLABLE DEGRADATION OF BIOPOLYMERS FOR BIOMEDICAL PURPOSES STIMULATED BY ELECTRON-BEAM OXYGEN PLASMA AND WATER VAPOR

The article reviews the results obtained in studies of proteins and polysaccharides degradation in the electronbeam plasma of oxygen and water vapor. The procedure and mechanisms of the plasmachemical destruction of the biopolymers, physicochemical and biological properties produced low molecular weight compounds and their potential use in medicine and pharmaceutics are discussed.

Key words: biopolymers, proteins, polysaccharides, electron-beam plasma

N.P. SHABELSKAYA, M.V. TALANOV, I.N. ZAKHARCHENKO, R.O. KIRYUSHINA, A.K. ULYANOV, L.A. REZNICHENKO

RESEARCH OF PROCESSES OF MCr₂O₄ (M = Co, Ni, Zn, Cd, Mg) CHROMITES FORMATION

In the work the formation process of chromites of a number of transitional elements was studied. The energy,U, of crystal lattice of oxides was calculated. It was established that with reduction of U value the completeness of spinel-forming is increased. Accelerating influence of thermal dissociation of oxides on synthesis process of spinel was revealed.

Key words: spinels, chromites, lattice energy, solid-phase synthesis

S.V. RYBIN, E.L. KRYSOVA, E.P. GRISHINA

PECULIARITIES OF ALUMINIUM FOIL POTENTIOSTATISTIC ETCHING WITH HYDROCHLORIC ACID FOR ANODES OF HIGH VOLTAGE ALUMINIUM OXIDE-ELECTROLYTIC CAPACITORS

Peculiarities of recrystallized aluminium foil (produced by different manufactures: Russia, France, China) etching with hydrochloric acid for anodes of aluminium electrolytic capacitors with non-solid electrolyte were studied by the chronoamperometry method. It was established that chronoamperograms of the foils suitable for tunnel etching have two current peaks with different ratio of the peak's heights. We suppose that parameters of the first current peak depend upon macroimpurities allocation in the surface oxide layer, parameters of the second current peak depend upon macroimpurities allocation in the near-surface aluminium layers.

Key words: aluminium, aluminium foil, anode etching, tunnel etching, etching with hydrochloric acid, chronoamperometry, aluminium capacitors

A.S. NIKONOV, Yu.T. PANOV

FOAMING AGENTS FOR MANUFACTURE OF LOW-DENSITY POROUS GLASS

It was shown that the use of combined blowing agent based on calcium carbonate and sodium nitrate allows to obtaine foam material with a density of 80 kg/m^3 using the glass industry wastes. The properties of developed heat-insulating material are given.

Key words: glass industry wastes, foam glass, blowing agents, decomposition kinetics, calcium carbonate, sodium nitrate

O.G. VOLOKITIN, V.I. VERESHCHAGIN

FEATURES OF PHYSIC-CHEMICAL PROCESSES OF OBTAINING HIGH-TEMPERATURE SILICATE MELTS

Basic physic-chemical processes for high-temperature silicate melt producing were considered. Results of X-ray and IR-spectroscopic analysises were given. The complex analysis of silicate raw materials and products of its melting by plasma technology were carried out.

Key words: physical-chemical processes of silicates melting, high temperature melt, electro-plasma technology

G.L. PASHKOV, S.V. SAIYKOVA, M.V. PANTELEEVA, E.V. LINOK, R.D. IVANTSOV, A.M. ZHIZHAEV

SYNTHESIS OF FERRITE GARNET NANOPOWDER AND STUDY OF MAGNETO-OPTICAL PROPERTIES OF COMPOSITE ON ITS BASE

The method of synthesis of yttrium-ferrum garnet nanopowder with step by step precipitation of ittrium and iron (III) hydroxides from chloride solutions by AB-17-8 stronght-base anionte in OH-form followed by the calcination at 700 °C was proposed. Products were characterized by XRD, FTIR spectroscopy and electron microscopy. Additionally, magneto-optical behavior of the nanocomposite based on a formed powder was studied.

Key words: yttrium-ferrum garnet, anionite, synthesis

A.A. MERKIN, D.O. KORPATENKOV, A.A. KOMAROV, O.V. LEFEDOVA INFLUENCE OF CATALYST MODIFICATION AND SOLVENT ON KINETICS OF REACTIONS OF SUBSTITUTED NITROBENZENES HYDROGENATION

The influence of modification of skeletal nickel by titanium and molybdenum on its catalytic activity for hydrogenation reactions of substituted nitrobenzenes was study. The act of medium composition on the hydrogenation kinetics was analyzed.

Key words: nitrobenzene, 2-nitroanizole, 4-nitroanilin, liquid phase heterogeneous catalysis, solvent, skeletal nickel, catalyst modification

A.A. ALEKSEEV, A.V. LOBANOV, V.S. OSIPCHIK, A.F. ZHUKOV, A.A. ALEKSEEV (jun) PLASTICIZATION OF STYRENE-BUTADIENE BLOCK-COPOLYMER WITH HIGH CONTENTS OF STYRENE BY INDUSTRIAL OIL

The influence of additives of I-40A industrial oil on the basic properties of polystyrene-stat-copoly (butadiene/styrene/1, 2-butadiene)-polystyrene of StyroTEP-70 brand containing 70% of styrene was studied. Technological features of blending the initial components, fluidity, stretching curves, conditional flexural strength and hardness of materials form in the order determined by the molecular plasticization of polymers. The limit of compatibility between the initial components was determined. It was 25 g of oil per 75 g of StyroTEP-70.

Key words: butadiene-styrene block copolymers, StyroTEP-70, plasticization, industrial oil

E.V. MELENCHUK, O.V. KOZLOVA

USE OF POLYMERS-MODIFIERS UNDER COLORING PARA-ARAMID FABRICS

The results of dyeing the achromatophilous fabrics from para-aramid fibers in the presence of polymers- modifiers are represented. The use of mineral pigments and specially selected polymers and fillers was shown to allow to achive durable and deeply colored synthetic textiles.

Key words: para-aramid fabric, film-forming polymers, pigments, mineral additives

M.Z. ZARIFYANOVA, I.Sh. KHUSNUTDINOV, S.D. VAFINA, I.V. ARISTOV, Kh.E. KHARLAMPIDI EFFICIENCY OF SULPHIDES OXIDATION OF DIESEL FRACTIONS IN PRESENCE OF MOLYBDENUM-CONTAINING CATALYSTS

The comparative analysis of oxidation catalysts of sulfides of the diesel fraction of 225-350 °C was carried out. Influence on the oxidation process of peroxocomplexes of molybdenum obtained from the market forms of molybdenum and molybdenum recovered from the wastes of the process of obtaining the oxide of propylene is studied. The efficiency of the sulfides oxidation with the application of molybdenum catalysts was compared with the oxidation of sulfides in the presence of glacial acetic acid.

Key words: diesel fraction, sulfides, sulfoxides, oxidation, catalyst, oxidation product, molybdenum peroxocomplexes, glacial acetic acid

O.V. MANAENKOV, V.Yu. DOLUDA, A.E. FILATOVA, O.Yu. MAKEEVA, E.M. SULMAN, A.I. SIDOROV NEW TYPE OF Ru-CONTAINING CATALYST FOR HYDROLYTIC HYDROGENATION OF CELLULOSE

The results of process study of the cellulose hydrolytic hydrogenation in the presence of Ru-containing polymeric catalysts of new type on the base of hypercrosslinked polystyrene (HPS) and its functionalized analogues are presented. The replacement of the traditional support (carbon) on HPS was shown to increase in a yield of main products of cellulose conversion - hexitols.

Key words: cellulose, heterogeneous catalysis, hypercrosslinked polystyrene, hydrolysis, hydrogenation, sorbitol, mannitol

Yu.M. BAZAROV, D.A. KAZAKOV, T.S. USACHEVA

PA-6 MICROHETEROGENEITY AS A RESULT OF TECHNOLOGY OF ITS SYNTHESIS

A method for the evaluation of PA-6 microheterogeneity based on the increase in the concentration of the polymer solution in the Ubbelohde viscometer was proposed. It was shown that the molecular mass of industrial PA-6 ranges from 14000 to 33000. Laboratory-scale set up for experimental low temperature hydrolytic polymerization of caprolactam in the melt produces a polymer with a significantly lower molar mass gradient namely, from 16300 to 20000.

Key words: polyamid PA-6, polymer solutions, PA-6 molecular mass determination, PA-6 synthesis

A.V. MOROZ, Yu.P. KUDYUKOV, N.F. TYUPALO

SOLID "ALLOYS" ON BASE OF 4,4' AND 2,2'-DIACYLAMINOANTHRAQUINOYLES. ITS SYNTHESIS AND PROPERTIES

By a spectrophotometry, X-ray methods of analysis, IK-spectroscopy and derivatography the process of synthesis of solid «alloys» from mixtures of 4,4'- and 2,2'-diacylamino-1,1'-diantraanthraquinoyles in different ratios was studied. It was shown that solid «alloys» not only extend the colour gamut of polycyclic pigments but also improve physical and chemical properties and coloristic indexes as compared to mechanical mixtures. The results of researches allowed to develop technology of production of pigmental solid «alloys» for atmospheric- and heat-resistant paint-and-lacquer materials at the conditions of enterprise.

Key words: synthesis, solid «alloys», mechanical mixtures, colour gamut, physical-chemical and coloristic indexes

V.A. BADOEV, M.V. VOLKOV, M.Yu. TARSHIS, A.I. ZAIYTSEV RESEARCH OF GRAIN MATERIALS GRINDING PROCESS IN BOLL MILL

The identification factors of model for portion grinding of grain materials in a boll mill are determined. The statistical check of conformity of experimental data to theoretical distribution is carried out.

Key words: grinding, specific surface, statistical check, distribution

A.B. KAPRANOVA, M.N. BAKIN, A.E. LEBEDEV, A.I. ZAIYTSEV EVALUATION OF RECOVERY PARAMETER OF SHOCK INTERACTING FLOWS OF SOLID DISPERSION MEDIA WITH SLOPING BAFFLE

The method for determining the recovery parameter was porposed for the average flow rate of dilution solid bulk materials mixed at the impact on breaking surface with established experimental relationship between the spray angles of flowes mentioned above and a slope angle of the bump stop taking into account the design and operational parameters of a drum mixer with flexible elements.

Key words: parameter recovery, shock interaction, solid dispersed material, dilution flow, mixing, bump stop, spray angle, incidente angle, reflection angle, mixer parameters

A.E. LEBEDEV, A.I. CHADAEV

MATHEMATICAL DESCRIPTION OF SHOCK SEPARATION OF SUSPENSION IN BRUSH DEVICE

Based on a probabilistic approach the mathematical description of the shock separation of suspension in a brush device was made. The obtained expression for the distribution differential function of particles on sizes can be used to estimate the composition of solid fraction of condensed phase of suspension.

Key words: process, separation, flow, diameter, suspension, probability, particle

E.S. SLIVCHENKO, A.P. SAMARSKIY, V.N. ISAEV., V.N. BLINICHEV EVALUATION OF NATURAL ABILITY OF CRYSTALLIZATION SYSTEM TO PHASE FORMATION

The method of extensive and intensive evaluation of crystallization system natural ability to the phase formation was developed. The problem of creation of crystallization systems classification on their ability to form the new phases was formulated.

Key words: crystallization system, complete mixing cell, crystals formation rate, crystals growth rate, supersaturation, particle size, classification

V.E. MIZONOV, V.V. KOSTAREV, V.A. ZAIYTSEV MATHEMATICAL MODEL OF CONVECTION HYDRAULIC CONDUCTIVITY IN MULTI-LAYER MEDIUM WITH VARIABLE NUMBER OF LAYERS

A cell mathematical model to describe evolution of moisture content distribution at forced diffusion in a multilayer medium with variable number of layers was proposed. The medium was presented as 1D Markov chain with growing number of cells, at which a new incoming cell brings its own moisture content. Two variants of the process were examined: in the first one the convection transitions are directed to the very first cell, and in the second one – from it. Some examples of calculation of evolution of moisture content distribution are presented.

Key words: forced diffusion, cell model, Markov chain, state vector, transition matrix, moisture content distribution

A.I. LEONTIEVA, V.S. OREKHOV, M.Yu. SUBOCHEVA, M.A. KOLMAKOVA STUDY OF KINETICS OF PROCESS OF REMOVING WATER-SOLUBLE IMPURITIES FROM SOLID PRECIPITATIONS ON FILTER PARTITION

The results of studies of removing water-soluble impurities from sediments formed by fine particles of organic pigments formig clay-like structure were presented. The experimental set-up was shown. The optimal flow of wash liquid which provides the required concentration of water-soluble impurities in the precipitate formed by organic pigments orange G was determined.

Key words: filtering, filter press, washing, suspension, pellet, paste, organic substance particles, liquid phase, solid phase, water-soluble impurities, washing liquid, filtration and washing pressure, pores

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 И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДО-ГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian). (см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

• <u>Для журнальной статьи</u> 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).

- <u>Для книг</u> 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.** Рентгено-графия полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 р.
- <u>Тезисы докладов и труды конференций</u>: 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.
- <u>Диссертации</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*nepesodumcя*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- <u>Авторские свидетельства и патенты</u>: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.

• <u>Депонирование:</u> Например: Мартынов М.М. Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 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. <u>НЕ ДОПУСКАЕТСЯ</u>: 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"; <u>формирование рисунка средствами MS Word</u>.

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 <u>только с дистрибутивами</u> <u>редакторов</u>. 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 подрисуночной 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